

SYNTHESEN, SPEKTREN UND STRUKTUREN
VON SULFITO-KOMPLEXEN DES PALLADIUMS

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
MARIA RAIDEL
aus
BISTRIZ

*Duss
Erlangen*

SYNTHESEN, SPEKTREN UND STRUKTUREN VON SULFITO-KOMPLEXEN DES PALLADIUMS

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

MARIA RAIDEL

aus

BISTRIZ

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

20. März 1985

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. Brodersen

Erstberichterstatte:

Prof. Dr. Breitinge

Zweitberichterstatte:

Prof. Dr. Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1982 bis Dezember 1984 am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. D.K. Breitingen angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. D.K. Breitingen für die Themenstellung und wertvolle wissenschaftliche Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. K. Brodersen danke ich für die Zweitberichterstattung und Bereitstellung von Institutsmitteln.

Herrn Dr. G. Liehr und G. Schottner danke ich für die Arbeit zu den röntgenographischen Strukturuntersuchungen.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für gute Zusammenarbeit.

Für ihre Unterstützung danke ich auch allen Angestellten und Mitarbeitern des Hauses.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546226_0025

Christian, Manfred und meinen Eltern gewidmet.



Wissen nennen wir jenen Teil der Unwissenheit,
den wir geordnet und kanalisiert haben.

Ambrose Bierce

Inhaltsverzeichnis

	Seite	
I.	Einleitung und Literaturüberblick	1
II.	Problemstellung	2
II.1.	Pd und Pt als Zentralatome in Komplexen	2
II.2.	Die Grundschrwingungen des quadratisch-planaren Gerüsts	6
II.3.	Die Sulfitgruppe als Ligand in Übergangsmetallkomplexen	7
II.4.	Die Grundschrwingungen der über das S- Atom koordinierten Sulfitgruppe	10
II.5.	Der trans- Effekt und der trans- Einfluß	11
Ergebnisse		
III.	cis- Dihalogeno(hydrogenbissulfito)palladate(II)	15
III.1.	Darstellung und thermische Stabilität	15
III.2.	Schwingungsspektrometrie von $M_3[Pd\{(SO_3)_2H\}X_2]$ mit M = K, X = Cl, Br und M = Rb, X = Cl	17
III.2.a.	Die H - Brückensysteme	17
III.2.b.	Zuordnung der Schwingungsspektren von Trikalium - cis- dichloro(hydrogenbissulfito)palladat(II)	20
III.3.	Struktur des Trikalium - cis- dichloro(hydrogenbissulfito)palladats(II)	32
III.3.a.	Filmtechnik und röntgenographische Charakterisierung	32
III.3.b.	Strukturbeschreibung und Diskussion	33

III.4.	Röntgenographische Charakterisierung von Trikalium - cis - dibromo(hydrogenbissulfito) palladat(II)	40
IV.	Tetrasulfitopalladate(II) $M_6[Pd(SO_3)_4] \cdot xH_2O$ mit $M = K, 1/2 Ba$ und $x = 2, 4$	43
IV.1.	Synthese, Stabilität und thermisches Verhalten	43
IV.2.	Schwingungsspektren von $K_6[Pd(SO_3)_4] \cdot 2H_2O$ und $Ba_3[Pd(SO_3)_4] \cdot 4H_2O$	47
V.	Bis(alkylamin)disulfitopalladate(II)	50
V.1.	Synthese, Eigenschaften und thermische Stabilität	50
V.2.	trans - Dichlorobis(methylamin)palladium(II)	51
V.3.	Diskussion der Schwingungsspektren von cis - und trans - Dinatrium - bis(methylamin)disul- fitopalladat(II)	52
V.3.a.	Schwingungen der CH_3NH_2 - Liganden	52
V.3.b.	Schwingungen der Sulfitgruppen in cis - und trans - $Na_2[Pd(SO_3)_2(CH_3NH_2)_2] \cdot 2H_2O$	53
V.4.	Schwingungsspektren des trans - $Na_2[Pd(SO_3)_2(CH_3CH_2NH_2)_2] \cdot 2H_2O$	58
	Disulfitokomplexe des Palladium(II) mit zweizähligen N - Liganden	62
	Allgemeines	62
VI.	1,10 - Phenanthrolin - Derivate	64
VI.1.	Synthese und Stabilität	64
VI.2.	Schwingungsspektren von $Na_2[Pd(SO_3)_2phen] \cdot H_2O$ und $[Pd(SO_3)phen]_2$	65
VII.	Ethylendiamindisulfitopalladate(II)	69

VII.1.	Synthese, Stabilität und thermisches Verhalten	69
VII.2.	Schwingungsspektren von $[\text{PdCl}_2\text{en}]$ und $[\text{Pden}_2]\text{Cl}_2$	71
VII.3.	Spektrendiskussion für $\text{M}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ und $1/2 \text{ Ba}$; $x = 2$ und 4	78
VII.3.a.	Schwingungen des Ethylendiamins und des Wassers in cis- Ethylendiamindisulfitopalladaten(II)	78
VII.3.b.	Schwingungen der Sulfit - Gruppe	80
VII.4.	Schwingungsspektren des $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{en}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	81
VII.5.	Strukturbestimmung von cis - $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	91
VII.5.a.	Filmtechniken und röntgenographische Charakterisierung	91
VII.5.b.	Strukturbeschreibung und Diskussion	92
VIII.	Oxalatodisulfitopalladate(II)	102
VIII.1.	Schwingungsspektren von $\text{Na}_4[\text{Pd}(\text{ox})(\text{SO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	102
IX.	$(\text{enH}_2)[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	106
IX.1.	Charakterisierung und Zuordnung der Schwingungsspektren	106
X.	Diethylentriamin - Komplexe der Sulfitopalladate(II)	110
X.1.	Die Schwingungsspektren des $[\text{Pd}(\text{SO}_3)\text{dien}]\text{H}_2\text{O}$	110
XI.	Gemischte Sulfito - Thiocyanatopalladate(II)	112
XI.1.	Die Schwingungsspektren des $\text{K}_4[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	112
XI.2.	Die Schwingungsspektren des $\text{K}_3[\text{Pd}(\text{SO}_3)(\text{SCN})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	115

XII.	Experimenteller Teil	120
XIII.	Analytische Methoden	128
XIII.1.a.	Palladium	128
XIII.1.b.	Alkalimetalle	128
XIII.1.c.	Schwefel	128
XIII.1.d.	C, H und N	128
XIII.2.	Thermoanalytische Messungen	129
XIII.3.	Röntgenographische Untersuchungen	129
XIII.3.a.	Pulveraufnahmen	129
XIII.3.b.	Einkristallaufnahmen	129
XIII.4.	Spektrometrische Untersuchungen	130
XIII.4.a.	IR- und FIR - Spektren	130
XIII.4.b.	Raman - Spektren	130
XIII.4.c.	UV / VIS - Spektren	130
XIII.5.	Analysenergebnisse	131
XIV.	Zusammenfassung	134
	Anhang	138
XV.	Literaturverzeichnis	140

I. Einleitung und Literaturüberblick

Im Jahre 1803 entdeckte W.H. Wollaston Palladium bei seinen Versuchen, reines Platin zu gewinnen. Das neue Platinmetall wurde nach dem kurz davor entdeckten Asteroiden Pallas benannt. Systematische Studien in der Platin- und Palladiumchemie begannen im 19. Jh.; Untersuchungen an Platin- Komplexverbindungen trugen zur Entwicklung der Koordinationstheorie von A. Werner (1898) bei. Man erkannte die quadratisch- planare Geometrie in Komplexen der Oxidationsstufe +2 und die damit verbundene cis- trans- Isomerisierung. In diesem Zusammenhang folgte die Entdeckung des trans- Effektes in Pt(II)- Komplexen von Chernyaev 1926 (1,2). Eine besondere Bedeutung kam den Metallen Platin und Palladium auch im Bereich der homogenen und heterogenen Katalyse zu.

Palladium(II)- und Platin(II)- Sulfito- Komplexe wurden in den 50- er Jahren von verschiedenen russischen Autoren beschrieben (13 - 16). Eine erste Zusammenfassung und Charakterisierung einiger Koordinationsformen des Sulfits durch Schwingungsspektrometrie findet man bei Newmann und Powell (17); Kierkegaard et al. (18) untersuchten Struktur- und Bindungsverhältnisse in Metallsulfiten, während die Gruppe um B. Nyberg sich mit IR- Spektren dieser Verbindungen beschäftigte (19). Neuere Daten aus Schwingungsspektren sind von W.P. Griffith (20) 1981 zusammengefaßt worden. Es sind inzwischen auch einige Kristallstrukturen von Pd(II)- und Pt(II)- Sulfito- Komplexen bekannt, so daß man heute aus spektrometrischen und röntgenographischen Untersuchungen die Bindungsverhältnisse um die Zentralatome Palladium und Platin und den Einfluß der Koordination des Liganden SO_3^{2-} auf die Bindungslängen $R(\text{S}-\text{O})$ und Bindungswinkel $\alpha(\text{O}-\text{S}-\text{O})$ kennt und ebenfalls wichtige Informa-

tionen gewinnen kann über den trans- Einfluß der Sulfitgruppe in diesen Komplexverbindungen.

II. Problemstellung

An experimentelle und schwingungsspektrometrische Untersuchungen an Metallo- Komplexen (3- 7) anknüpfend und ausgehend von den Erfahrungen in der Sulfito- Komplexchemie des Palladiums(9), Platins(8) und Rhodiums(12), schien es von Interesse zu sein, spektrometrische und vor allem strukturelle Erkenntnisse der Palladium(II)- Sulfito- Komplexchemie zu ergänzen. Einfache Liganden wurden gewählt um übersichtliche Spektren der anionischen Sulfito- Komplexe zu erhalten. Durch Einführung von zweizähligen Liganden sollte die Neigung zur Polymerisation unterdrückt und die cis- Konfiguration der Disulfitokomplexe stabilisiert werden. Die Schwingungsspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse wurden als Untersuchungsmethoden gewählt.

II.1. Pd und Pt als Zentralatome in Komplexen

Pd und Pt sind Elemente der 8. Nebengruppe und besitzen in Komplexverbindungen der Oxidationsstufen 0, +2 und +4 gleiche Kovalenzradien von 131 pm (21,22). Pd(II) und Pt(II) sind mit ihrer d^8 - Konfiguration, den scheinbaren Atomradien von jeweils 80 pm (23) und Elektronegativitäten von jeweils 2,2 (nach Pauling, 23) so nahe miteinander verwandt, daß gleichartige Verbindungen häufig isotyp sind und sehr ähnliche Bindungsabstände aufweisen (24- 26, 29). Beim Palladium ist die Oxidationsstufe +2 die stabilere, bei Platin sind die Oxidationsstufen +2 und +4 gleichermaßen stabil; bei Pd(II) und Pt(II) herrscht quadratisch- planare Koordination vor. Dabei sollte die zu

erwartende cis- trans- Isomerie von Interesse sein, wobei im Falle des Palladium(II) die cis- Isomeren wegen rascher Isomerisierung in Lösung präparativ schwieriger zugänglich sind(30- 32).

In Abb. II.1.1. sind die relativen Energien der d- Orbitale in Kristallfeldern verschiedener Symmetrie nach(1) dargestellt.

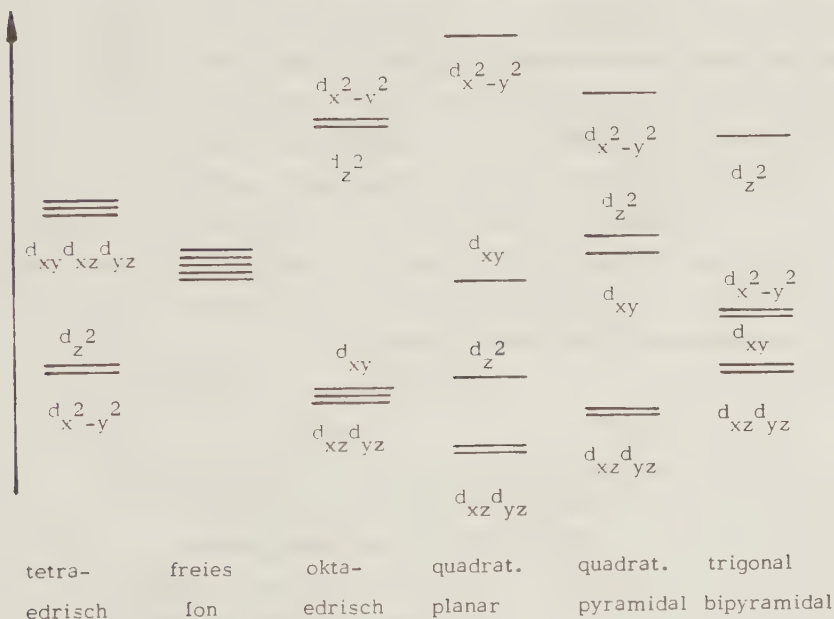


Abb. II.1.1. Relative Energie der d- Orbitale in verschiedener Umgebung

Daraus ist zu entnehmen, daß bei hoher Kristallfeldaufspaltung für d^8 - Systeme die quadratisch- planare Konfiguration deutlich bevorzugt ist, da das $d_{x^2-y^2}$ - Orbital unbesetzt bleiben kann. Platin geht bei praktisch gleichen Bindungslängen offensichtlich etwas stärkere kovalente Bindungen ein als Palladium; dies zeigt sich in höheren Metall- Ligand- Valenzschwingungen (8,9).

Die strukturell bekannten Verbindungen $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{SO}_3]$ (82) und $\text{trans- Na}_2[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (33) sind mit den entsprechenden Pt(II)- Analogen nicht isotyp. Dagegen sind $\text{cis- K}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (34) und $\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (35) isotyp mit den analogen Pt(II)- Verbindungen(8). In dieser Arbeit wurde der $\text{K}_3[\text{Pt}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]$ (26) entsprechende Pd- Komplex $\text{K}_3[\text{Pd}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]$ synthetisiert und strukturell aufgeklärt(29); es ergab sich Isotypie. Ebenfalls neu synthetisiert wurde ein analoger Dibromo- Komplex des Pd(II), der wasserfrei und mit dem entsprechenden Pt(II)- Komplex (27) nicht isotyp ist. Es wurde überwiegend in den Strukturen S- Koordination der Sulfatgruppe gefunden. S- O- Bindungsabstände sind in Tab.II.1.1. enthalten.

Aus Untersuchungen an Sulfito-, Thiosulfato- und Sulfato- Komplexen geht hervor, daß die d_π - d_π -Rückbindungsmöglichkeit einen erheblichen Einfluß auf die Stabilität von Palladium(II)- und Platin(II)- Verbindungen hat. Sulfito- und Thiosulfato- Komplexe (36- 40) besitzen ein zur d_π - Rückbindung befähigtes Schwefelatom und damit feste Bindungen; in entsprechenden Sulfato- Komplexen ist das Sauerstoffatom der Sulfatgruppe sehr schwach gebunden(44,45). Liganden, die verschiedene Koordinationsmöglichkeiten besitzen, z.B. DMSO(46- 48), Sulfinato(49- 51)- und Thiocyanato(52- 59)- Komplexe, sowie SO_2 - Einschubkomplexe(60) koordinieren im Normalfall über das Schwefelatom an Palladium und Platin.

Tab.II.1.1. Gemittelte Bindungsabstände $\bar{R}(S-O)$ in bekannten
Sulfiten und Sulfito- Komplexen

Verbindung	$\bar{R}(S-O)/pm$	Lit.
SO_2	143,1(3)	41
SO_3	141,8(3)	41
$(CH_3)_2SO$ gasf.	148,5(6)	42
krist.	153,1(5)	43
Na_2SO_3	150,4(3)	119
cis- $K_3[Pt\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$	152,9(6)	26
	146,5(6)	
cis- $K_3[Pt\{(SO_3)_2H\}Br_2] \cdot H_2O$	154,0(5)	27
	146,4(6)	
cis- $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$	152,4(3)	29
	146,4(4)	
$K_2[Pd(SO_3)_2] \cdot H_2O$	151,6(3)	34
	147,3(3)	
$Na_6[Pd(SO_3)_4] \cdot 2H_2O$	148,9(3)	35
$[Pd(NH_3)_3SO_3]$	149,9(19)	82
trans- $Na_2[Pd(NH_3)_2(SO_3)_2] \cdot 4H_2O$	148,3(5)	33
$Na_2[Pd(SO_3)_2en] \cdot 4H_2O$	148,4(2)	§
trans- $Na[Rh(SO_3)_2(en)_2] \cdot 3H_2O$	148,7(4)	28
fac- $Na_3[Rh(SO_3)_3(NH_3)_3] \cdot 6H_2O$	147,8(6)	12
$(enH_2)[Au(SO_3)_2en]_2$	146,7(4)	120

§) diese Arbeit

II.2. Die Grundschrwingungen des quadratisch- planaren Gerüsts

Für alle Komplexe des Pd(II) und Pt(II) mit Koordinationszahl 4 kann man entsprechend der d^8 - Konfiguration ein annähernd quadratisch- planares Gerüst erwarten. Bei vier gleichen ein- atomigen Liganden wie im $K_2[PdCl_4]$ ergibt das die Symmetrie D_{4h} - 4/mmm. Die zugehörigen Schwingungen haben folgende Form(61 a):

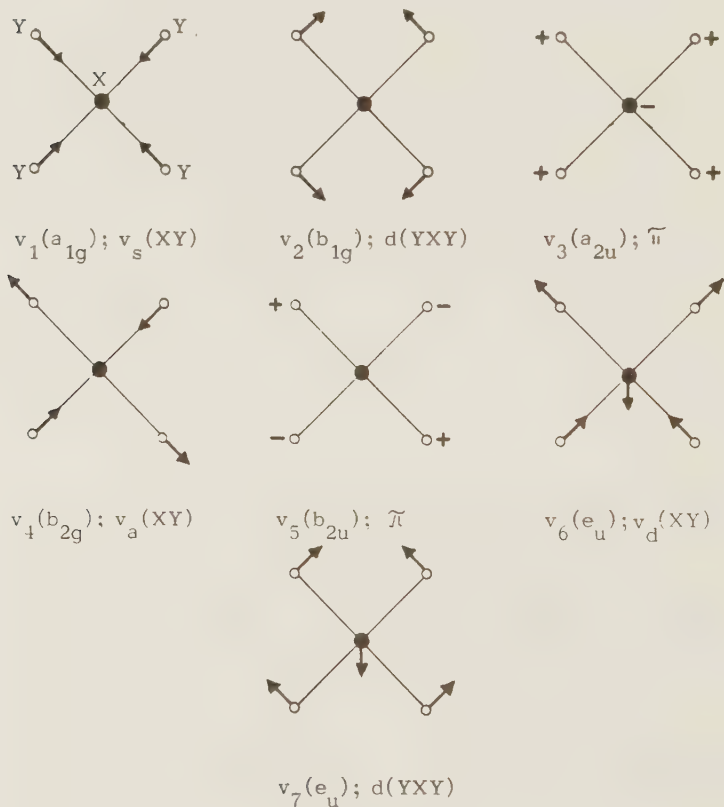


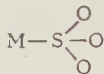
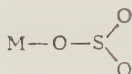
Abb. II.2.1. Grundschrwingungen bei D_{4h} - Symmetrie

ν_3 , ν_6 und ν_7 sind IR-aktiv, während ν_1 , ν_2 und ν_4 Raman-aktiv sind. Bei anderen Substitutionstypen, wie MX_3Y oder cis- und trans- MX_2Y_2 ändern sich die Grundschwingungen aufgrund veränderter Symmetrie: C_{2v} bzw. C_{2v} und D_{2h} .

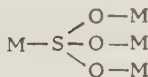
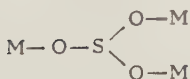
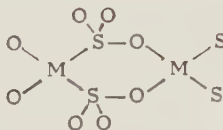
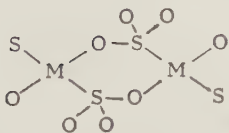
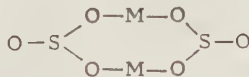
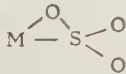
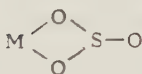
II.3. Die Sulfitgruppe als Ligand in Übergangsmetallkomplexen

Obwohl der Sulfit-Ligand in sehr variabler Weise koordinieren kann, wird in den meisten Pd(II)- und Pt(II)-Sulfito-Komplexen einzähnig über S gebundenes Sulfit gefunden. Es ist aber auch Bindung über das O-Atom möglich, ebenfalls S- und O-Bindung zugleich. Folgende Koordinationsmöglichkeiten sind somit denkbar (17- 20):

a) Sulfit als einzähniger Ligand mit zwei Möglichkeiten



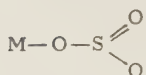
b) Sulfit als mehrzähniger Ligand mit folgenden Möglichkeiten



Aus Röntgenstrukturdaten und spektroskopischen Untersuchungen weiß man, daß in S- O- Bindungen, je nach Wertigkeit, Doppelbindungsstrukturen vorliegen, die meist durch Mesomerie ausgeglichen werden. Der Bindungsgrad ist oft nicht mehr ganzzahlig, falls keine strukturellen Einflüsse die Mesomerie teilweise oder ganz unterbinden (62).

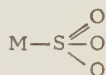
Die Art der Koordination bewirkt in der Sulfitgruppe einen Wechsel des Bindungsgrades:

O- Koordination



BG.: 3/2; 1

S- Koordination



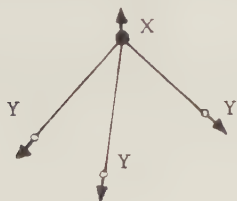
BG : 5/3

Bei S- Koordination sollte der Bindungsabstand kürzer werden und die Valenzfrequenz in den Spektren ansteigen. Der Pearson-Säurecharakter des Zentralatoms oder H- Brücken können weitere Einflüsse sein (Tab.II.1.1.).

Die Metall- Schwefel- Bindung macht sich in den IR- Spektren durch eine Verschiebung der S- O- Valenzschwingungsfrequenzen zu höheren Wellenzahlen bemerkbar. Bei Koordination der Sulfitgruppe über ein Sauerstoffatom sollte man Verschiebungen sowohl zu höheren wie auch zu niedrigeren Wellenzahlen im S- O- Valenzschwingungsbereich beobachten; das folgt aus der Symmetrieeinminderung von C_{3v} im Falle der S- Bindung (zwei Valenzschwingungen: $\nu_1(a_1)$ und $\nu_3(e)$) nach C_s (oder C_1) im Falle der O- Bindung (drei Valenzschwingungen durch Aufhebung der Entartung von ν_3)(1). Ab initio- Berechnungen bestätigten die experimentelle Erfahrung, daß bei Bindung des Sulfits über Schwefel die S- O- Bindungsabstände kürzer werden;

im HSO_3^- wurde eine kürzere Bindung $\text{R}(\text{S}-\text{O})$ gefunden als in SO_3^{2-} . Den Grund dafür sehen die Autoren in der Umwandlung eines antibindenden in ein nichtbindendes Orbital im Falle der S- Protonierung (63,125).

Es sollen hier zunächst die Schwingungsformen des isolierten Sulfitions dargestellt werden. Das freie Ion in Lösung oder als isolierter Gitterbaustein besitzt C_{3v} - Symmetrie; die vier Schwingungen des pyramidalen SO_3^{2-} - Ions sind folgendermaßen zu skizzieren(61c):



$\nu_1(a_1); \nu_s(XY)$



$\nu_2(a_1); \nu_s(YXY)$



$\nu_3(e); \nu_d(XY)$



$\nu_4(e); \nu_d(YXY)$

Diese Schwingungen sind IR- und Raman- aktiv. In Tab.II.3.1. sind die Frequenzen der vier inneren Schwingungen (in cm^{-1}) für Na_2SO_3 angegeben (64). Durch Bindung an ein zentrales Metallatom werden die inneren Schwingungen eines Liganden beeinflusst. Bei den hier untersuchten Sulfito- Komplexen tritt ausnahmslos Lageinversion der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung der Sulfitgruppe auf, ein Hinweis auf Bindung über das Schwefelatom.

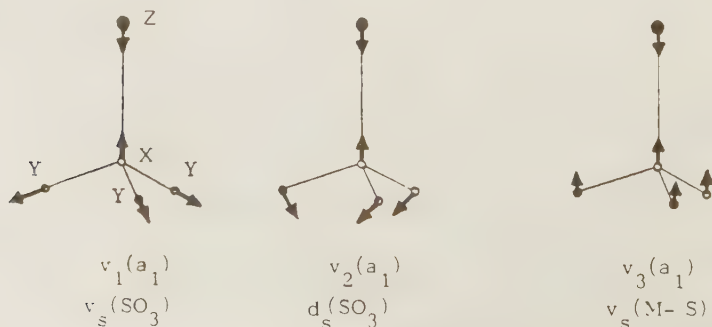
Tab.II.3.1. Schwingungsfrequenzen von Na_2SO_3 (cm^{-1}) (11)

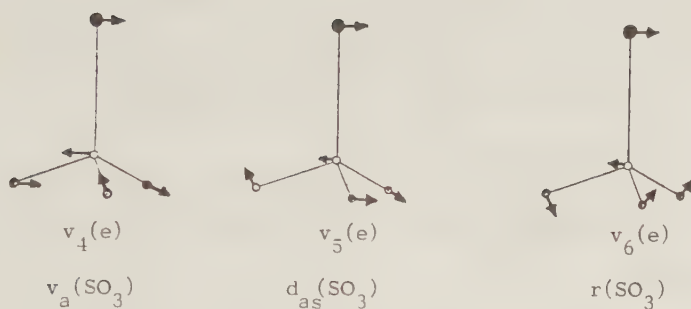
		ν_s	ν_{as}	d_s	d_{as}
Na_2SO_3	IR	1000	970	628	493
fest	RE	987	948	628	497
Na_2SO_3	IR				
Lsg.	RE	966	933	620	473

Ausgehend von Na_2SO_3 mit einem Bindungsabstand $R(\text{S}-\text{O})$ von 150,4 pm (119) und 987 bzw. 948 cm^{-1} für die symmetrische und asymmetrische Valenzschwingung (64), erwartet man infolge Elektronenabzugs aus der $\text{S}-\text{O}$ -Bindung bei über O koordinierten Sulfito-Komplexen größere $\text{S}-\text{O}$ -Bindungslängen und tiefere Valenzfrequenzen.

II.4. Die Grundschnwingungen der über das S-Atom koordinierten Sulfitgruppe

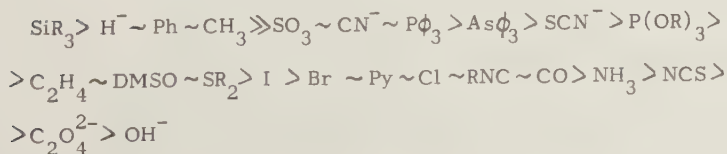
Die über das S-Atom gebundene Sulfitgruppe ergibt ein Tetraeder der lokalen Symmetrie C_{3v} -3m. mit folgenden Grundschnwingungen (61c):





II.5. Der trans- Effekt und der trans- Einfluß

Bereits 1926 berichtete Chernyaev über die Auswirkungen eines gebundenen Liganden auf die Substitutionsgeschwindigkeit der übrigen Liganden in einem quadratisch- planaren Komplex (1,2). Der trans- Effekt wird definiert als das an quadratisch- planaren Komplexen beobachtete Phänomen einer bevorzugten trans- Substitution, hervorgerufen durch bestimmte Liganden (65 und zit. Lit.). Der trans- Effekt tritt in kinetischer und präparativer Hinsicht in quadratisch- planaren und oktaedrischen Komplexverbindungen auf. Zum Unterschied dazu wurde der trans- Einfluß (oder der statische trans- Effekt) definiert als der Einfluß der Liganden auf die Bindungsabstände trans- ständiger Atome oder Gruppen im Grundzustand (65,67). Die Reihe des trans- Einflusses wurde aufgrund von IR-, NMR- und Röntgenstrukturdaten aufgestellt (69, 70- 72) und durch Ergebnisse im eigenen Arbeitskreis ergänzt (8):



Man kann zur Deutung des trans- Effektes zwei Möglichkeiten berücksichtigen (65,67):

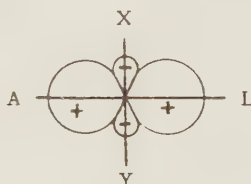
- a) man betrachtet den Grundzustand und dessen Destabilisierung aufgrund der Schwächung der zu brechenden Bindung in trans- Stellung zum Liganden A.
- b) man untersucht den Einfluß des Liganden A auf die Energie des aktivierten Komplexes, sowohl für σ - als auch für π - bindende Liganden.

Die ersten Theorien zur Erklärung des trans- Effektes vertraten die erste Möglichkeit (68,70). Syrkin legte im Komplex ein $d_{x^2-y^2}$ - Hybrid des Metalls zugrunde (zit. nach 68), kombinierte d- und s- Orbitale und ordnete jeweils zwei Liganden die Orbitale ($d_{x^2-y^2} + s$) bzw. ($d_{x^2-y^2} - s$) zu. Die trans- ständigen Liganden teilen sich damit immer ein Orbital, wobei die Fähigkeit eines Liganden, besser zu überlappen, auf Kosten des zweiten Liganden geht (Abb.II.5.1.).

Abb.II.5.1.

($d_{x^2-y^2} + s$) - Orbital

nach Syrkin



Die zweite Gruppe setzt die Bildung von π - Bindungen voraus (65 und zit. Lit.). In der π -trans- Effekt- Theorie für quadratisch- planare Komplexe kann ein Ligand A mit leeren Orbitalen geeigneter Symmetrie Elektronendichte aus dem Metallorbital d_{xz} abziehen (Abb.II.5.2.); man diskutiert die Möglichkeit der Rückbindung über das ($d_{xz} - p_z$) bzw. ($d_{xz} + p_z$)- Orbital (66,73) . Das bedeutet, daß eine nukleophile Substitution bevorzugt in trans- Stellung zum Liganden A

erfolgen wird. Im trigonal- bipyramidalen Übergangszustand sollten die aus- und eintretende Gruppe und der trans- dirigierte Ligand in einer Ebene liegen (Abb.II.5.3.).

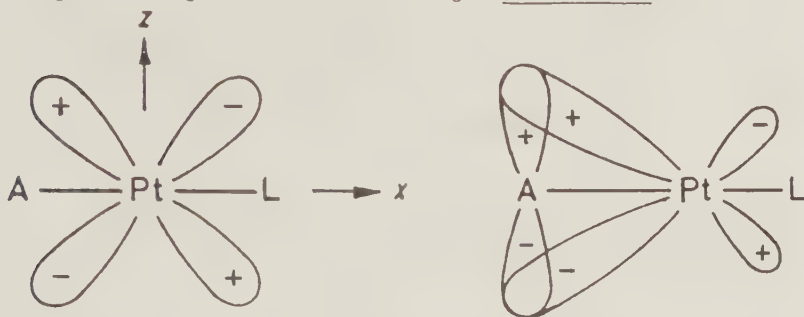


Abb.II 5.2. Möglichkeit des Liganden A zur Ausbildung von π - Bindungen

Berechnungen von Zumdahl und Drago (70) ergaben, daß der trans- Effekt auf der Stabilisierung des Übergangszustandes basiert. Die gleichen Autoren untersuchten auch den trans- Einfluß durch Berechnungen der Elektronendichte im Überlappungsbereich der Atomorbitale des Metalls und des Liganden, die als Maß für die Bindungsfestigkeit gelten soll. Sie fanden, daß der trans- Einfluß nur untergeordnet von $d_{\pi}-d_{\pi}$ - Bindungsanteilen abhängt und damit in erster Reihe ein σ - Bindungseffekt ist. Ihre Berechnungen bestätigten Ergebnisse aus IR- Messungen (74,75), nach denen ein gut σ - bindender Ligand auch einen starken trans- Einfluß ausübt, während Liganden, die aufgrund eines π - Mechanismus einen starken trans- Effekt ausüben, einen sehr geringen trans- Einfluß besitzen.

Über den kinetischen trans- Effekt der Sulfitgruppe liegen einige Arbeiten vor (76,126). Durch spektrometrische und röntgenographische Untersuchungen soll in dieser Arbeit die Diskussionsbasis für den trans- lockernden Einfluß

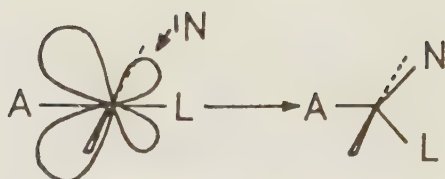


Abb.II.5.3. Nukleophiler Angriff auf das ($d_{xz} - p_z$)- Orbital und trigonal- bipyramidalen Übergangszustand

der Sulfite- Gruppe verbreitert werden. In Tab.II.5.1. sind die Raumgruppen und Bindungsabstände $R(\text{Pd} - \text{S})$ einiger Palladium- Sulfite- Komplexe zusammengefaßt.

Tab.II.5.1. Bindungsabstände $R(\text{Pd} - \text{S})$ in bekannten Sulfite- Komplexen

Verbindung	Raum- gruppe	$R(\text{Pd} - \text{S})/\text{pm}$	Lit.
$[\text{Pd}(\text{SO}_3)(\text{NH}_3)_3]$	$\text{P2}_1/\text{c}$	225,4(6)	82
$\text{tr.} - \text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}\bar{1}$	229,4(6)	33
$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Pnma	224,1(1)	34
$\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{I4}_1/\text{a}$	231,6(1) 234,1(1)	35
$\text{K}_3[\text{Pd}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]$	Cmc2_1	225,4(1)	29
$\text{K}_3[\text{Pd}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Br}_2]$	Cmc2_1		
$\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Pnma	226,9(1)	§

Der $\text{Pd} - \text{S}$ - Abstand ist kurz, wenn in trans- Position kein Ligand mit starkem trans- Einfluß steht. Eine zweite Sulfite- Gruppe in trans- Stellung führt zur Verlängerung der $\text{Pd} - \text{S}$ - Bindung um 4- 10 pm.

§ diese Arbeit

Ergebnisse

III. cis- Dihalogeno(hydrogenbissulfito)palladate(II)

III.1. Darstellung und thermische Stabilität

In Anlehnung an die Untersuchungen von G. Bauer (8,26,27) an Platin(II)- Sulfito- Komplexen des Typs $M_3[Pt\{(SO_3)_2H\}X_2]$ mit $M = K, Rb, Cs$ und $X = Cl, Br$ wurden in dieser Arbeit drei weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse synthetisiert: $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$, $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Br_2]$ und $Rb_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$. Die große Ähnlichkeit der Schwingungsspektren mit denen der analogen Platin(II)- Komplexe ließ annehmen, daß es sich um die gleichen strukturellen Verhältnisse handelte. Die Röntgenstrukturanalyse von $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$, das mit $K_3[Pt\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$ isotyp ist, bestätigt diese Annahme.

Die Synthese erfolgte auf zwei unterschiedliche Arten, einmal ausgehend von Hexahalogenopalladaten(IV), zum anderen durch Einsetzen von $PdCl_2$ oder $PdBr_2$. Der Sulfito- Ligand wird durch Einleiten von SO_2 gebildet, wobei die Komplexe bei einem pH- Wert von etwa 4.0 entstehen und mit Aceton oder Aceton/ Methanol- Gemischen gefällt werden. Unter ähnlichen Bedingungen wurden von V.V. Lebedinskii und Z.M. Novozhenyuk (16) Platin(II)- Komplexe erhalten, die sie als $K_4[Pt(SO_3)_2(SO_3H)_2]$ oder $K_3[Pt(SO_3)(SO_3H)Cl_2]$ formulieren. Bauer gelang es den tatsächlichen Aufbau von $K_3[Pt\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$ und $K_3[Pt\{(SO_3)_2H\}Br_2] \cdot H_2O$ aufzuklären (8,26,27). Dabei wurde das Proton als H- Brücke zwischen zwei O- Atomen der cis- ständigen SO_3 - Gruppen lokalisiert.

Die thermogravimetrische Analyse ergab, daß bei ca. 460 K die Zersetzung der Komplexe unter Freisetzung von SO_2 eintritt. Der Gewichtsverlust entspricht bei $\text{K}_3[\text{Pd}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]$ genau einem Mol SO_2 . Die Zersetzungsprodukte wurden anhand von Guinier- Aufnahmen und IR- Spektren als Alkalisulfate, Alkalichloride und Palladium identifiziert.

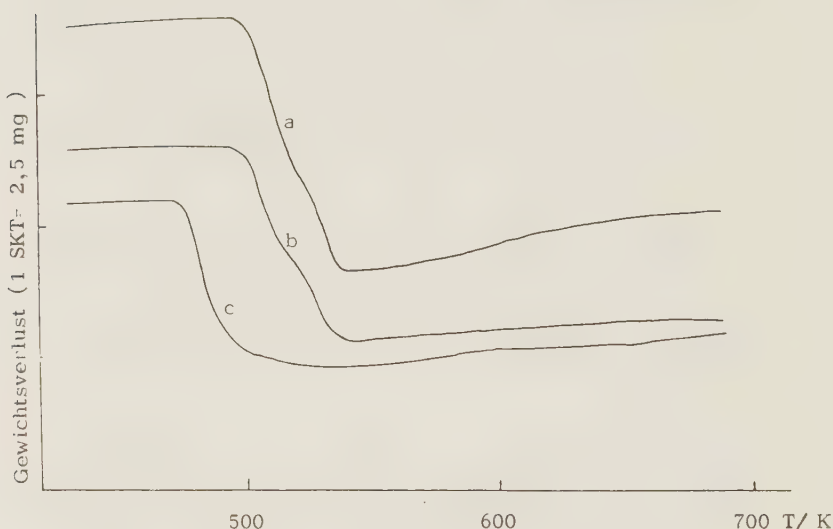


Abb.III.1.1. TG- Diagramme von a) $\text{K}_3[\text{Pd}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Br}_2]$

b) $\text{K}_3[\text{Pd}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]$

c) $\text{Rb}_3[\text{Pd}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]$

III.2. Schwingungsspektrometrie von $M_3[Pd\{(SO_3)_2H\}X_2]$

mit $M = K$, $X = Cl$, Br und $M = Rb$, $X = Cl$

III.2.a. Die H- Brückensysteme

H- Brückenbindungen werden im System $O \cdots H \cdots O$ für Abstände $O-O$ kleiner als der zweifache van der Waals- Radius des Sauerstoffs, also 280 pm, formuliert. Wenn man für das Proton einen geringen Raumbedarf berücksichtigt, kann man von H- Brückenbindungen bis 310 pm sprechen (124,130,131). In einem System mit H- Brückenbindung $A-H \cdots B$ sollte man den Einfluß der H- Bindung auf die Valenz- und Deformationsschwingungen dieses Systems aufmerksam betrachten (77,78,127). Die wichtigsten Schwingungsformen im H- Brückensystem $A \cdots H \cdots B$ mit einer starken H- Brücke sind (78,127):

$\overset{\leftarrow}{A}-\vec{H} \cdots \overset{\leftarrow}{B}$ Valenzschwingung ν (in symmetrischen Bindungen $A \cdots H \cdots A$ ν_a)

$\{A-\overset{\uparrow}{H} \cdots B\}$ Deformationsschwingung (in plane), d

$\overset{+}{A}-\overset{-}{H} \cdots \overset{+}{B}$ Deformationsschwingung (out of plane),

$\overset{+}{A}-H \cdots \overset{-}{B}$ Valenzschwingung ν (in symmetrischen Bindungen $A \cdots H \cdots A$ ν_s)

In einer heteronuklearen H- Bindung sind sämtliche Schwingungsmoden IR- und Raman- aktiv; im Falle der homonuklearen H- Bindung mit Symmetriezentrum am H ist ν_s Raman- aktiv, die Deformationsschwingungen und ν_a sind IR- aktiv (127). Die besten Informationen gewinnt man aus der A-H- Valenzschwingung. Bei Vorliegen einer H- Brückenbindung wird die

Frequenz dieser Schwingung zu tieferen Wellenzahlen verschoben und die Bande verbreitert. Die Abnahme von $\nu(\text{A-H})$ bedeutet eine Schwächung der A-H- Bindung, d.h. einen längeren A-H- Abstand. Man kann zwischen $r(\text{A-H})$ und $\nu(\text{A-H-A})$, d.h. bei $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ - Brücken also $r(\text{O-H})$ und $\nu(\text{O-H-O})$ eine Beziehung finden und somit ein Kriterium zur Klassifizierung der H- Brücken anhand der O-O - Abstände und der entsprechenden O-H - Valenzschwingungsfrequenzen. Das Diagramm in Abb.III.2.1. (nach Novak, 79) zeigt, daß die Valenzfrequenz $\nu(\text{O-H})$ von $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ für normale O-H- Schwingungen mit abnehmendem O-O- Abstand sehr stark auf Werte um $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ absinken kann. Hadzi diskutiert drei Typen von Spektren; für sehr starke H- Brückenbindungen findet er sehr breite Banden unterhalb 1600 cm^{-1} ; diese Banden deuten auf ein leicht polarisierbares System, ein Charakteristikum von starken H- Bindungen (128).

Bei der Klassifizierung von Wasserstoff- Brücken gilt besonderes Interesse der Form der Potentialkurve in der sich das H- Atom befindet (132, 133): ausgehend vom harmonischen Oszillator erhält man bei Annäherung eines zweiten Liganden vorerst eine asymmetrische Deformation der Kurve, bei stärkerer Brückenbindung ein asymmetrisches Doppelminimum. Es kann daraus ein symmetrisches Doppelminimum oder ein symmetrisches Einfachminimum werden, in Abhängigkeit von der Stärke der Brückenbindung und von den geometrischen Gegebenheiten (78, 79). Zwischen Einfach- und Doppelminimum- Potential kann röntgenographisch nicht unterschieden werden: es kann zum einen eine statistische Besetzung erfolgen, zum anderen könnte das Proton durch eine Energiebarriere schnell tunneln. Aufschluß über

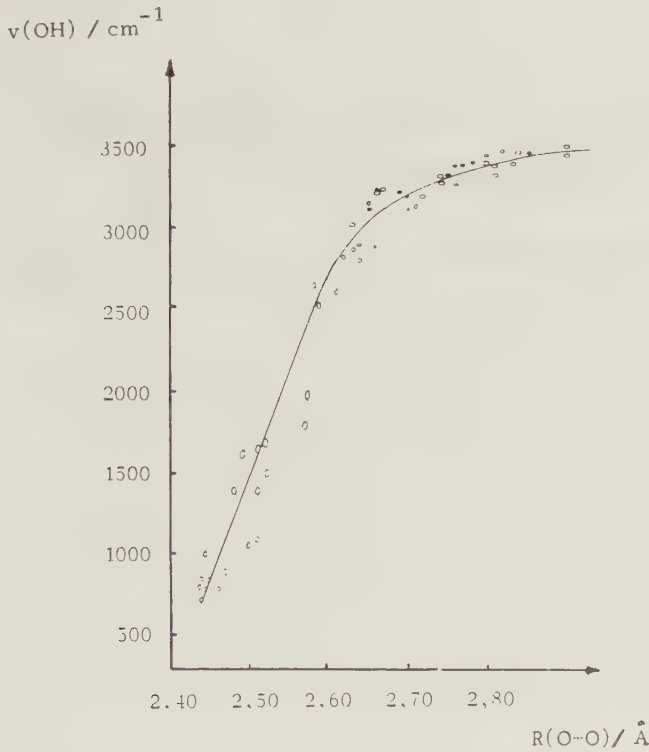


Abb.III.2.1 $\nu(\text{O-H}) - \text{O}\cdots\text{O}$ - Abstandsdiagramm (nach Novak,79)

die Art der Potentialkurve kann aus Studien der Neutronenbeugung erhalten werden: während bei schwachen H-Brücken $\text{A} - \text{H}\cdots\text{B}$ mit asymmetrisch deformiertem Potential die thermische Bewegung des Protons senkrecht zur Richtung der H-Brücke stärker ist als parallel dazu, liegt in kurzen H-Brücken mit Einfachminimum- oder flachem Doppelminimumpotential die längste Achse des meist stark anisotropen Schwingungsellipsoids etwa längs der H-Brücke.

III.2.b. Zuordnung der Schwingungsspektren von Trikalium- cis-dichloro(hydrogenbissulfito)palladat(II)

In Tab.III.2.1.- Tab.III.2.3. sind die Schwingungsfrequenzen aus den IR- und Raman- Spektren von drei Halogeno(hydrogenbissulfito)palladaten zusammengefaßt.

Die Zuordnung in den IR- und Raman- Spektren dieser Verbindungsklasse bereitet vor Kenntnis der Struktur von $K_3[Pt\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$ (26) einige Schwierigkeiten; die Analogie der Spektren des entsprechenden Pd(II)- und dieses Pt(II)- Komplexes legte nahe, daß Verbindungen des gleichen Typs vorlagen. Es wurden die Komplexverbindungen $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$, $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Br_2]$ und $Rb_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$ synthetisiert; zum Unterschied vom Dibromo- Komplex des Pt(II) ist der analoge Pd(II)- Komplex wasserfrei.

Im Anion $[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2]^{3-}$ (29) erfolgt Ringschluß durch eine kurze, d.h. starke H- Brücke zwischen den cis- ständigen Sulfitliganden. Die symmetrische und asymmetrische Valenzschwingung der H- Brücke erfolgen in der Chelatringebene, während die Deformationsschwingungen in eine ebene und eine nichtebene Form aufspalten. In einer aktuellen Arbeit von Howard et al (80) werden Versuche unternommen, eine Korrelation zwischen dem Abstand R(O-O) und der Schwingung $\nu(OHO)$ (nichtebene Deformation) für starke H- Brückenbindungen zu finden, und zwar mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung (Abb.III.2.2.). Dabei wurde im Streuspektrum der Verbindung $K_3[Pt\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$ eine Bande bei 975 cm^{-1} der $\nu(OHO)$ - Schwingung zugeord-

net. Im gleichen Bereich sind aber die Valenzschwingungen der SO_3 - Gruppe zu erwarten. Allgemein wird festgestellt, daß die Lage der $\nu(\text{OHO})$ - Schwingung und die Korrelation zwischen $\text{R}(\text{O}-\text{O})$ und $\nu(\text{OHO})$ unterschiedlich ist, wenn es sich um inter- bzw. intramolekulare H- Brücken handelt: $\nu(\text{OHO})$ steigt an mit wachsendem $\text{O}\cdots\text{O}$ - Abstand bei H- Brücken mit $\text{R}(\text{O}-\text{O}) < 240 \text{ pm}$, während die Ergebnisse für $\text{R}(\text{O}-\text{O}) > 240 \text{ pm}$, d.h. für die meisten intermolekularen H- Brückenbindungen, einen anderen Zusammenhang zeigen: $\nu(\text{OHO})$ fällt ab bei wachsendem $\text{R}(\text{O}-\text{O})$.

In den Schwingungsspektren der Dihalogeno(hydrogenbissulfito)palladate (II) findet man oberhalb des S- O- Valenzschwingungsbereichs nur noch eine schwache Bande bei 1480 cm^{-1} . Diese wird einer OH- Deformation zugeschrieben. Wegen der kurzen H- Brücke und auf Basis von Literaturangaben erwartet man die O-H- Valenzschwingung unterhalb von 1000 cm^{-1} . Lage und Breite einer Bande bei 750 cm^{-1} legen eine Zuordnung zu der $\nu(\text{O}-\text{H})$ - Schwingung nahe. Es wurde noch berücksichtigt, daß sich aus der ebenen Deformationsschwingung in Phase bezüglich der beiden Sulfitgruppen die symmetrische OHO- Schwingung ν_s ergibt. Bei linearer, symmetrischer H- Brücke ist das Proton an dieser Schwingung nicht beteiligt, die Schwingung ist bei tiefen Frequenzen zu erwarten. Eine Bande bei 375 cm^{-1} im IR- Spektrum (bzw. 370 cm^{-1} im Raman- Spektrum) paßt ebenfalls nicht in den S- O- Bereich normaler Pd- Sulfitokomplexe, desgleichen eine starke Bande bei 1031 cm^{-1} im IR- Spektrum, die im Raman- Spektrum fehlt. Man kann diese Banden auch zu den möglichen Schwingungen der H- Brücke zählen, wobei letztere der nichtebenen O-H-O - Deformation zugeordnet werden kann.

Tieftemperatur- IR- Spektren bei ca. 110 K zeigen eine Aufspaltung der Bande, die im Raumtemperatur- Spektrum bei 750 cm^{-1} liegt, in 4 Komponenten bei 800, 770, 735 und 710 cm^{-1} . Die starke Verbreiterung der Banden wird der Korrelationskopplung zugeschrieben, zugleich aber auch der Kopplung mit S- O- Deformationsschwingungen.

Der S- O - Valenzschwingungsbereich sollte wegen der starken H- Brücke eine Aufspaltung der Frequenzen in Schwin-

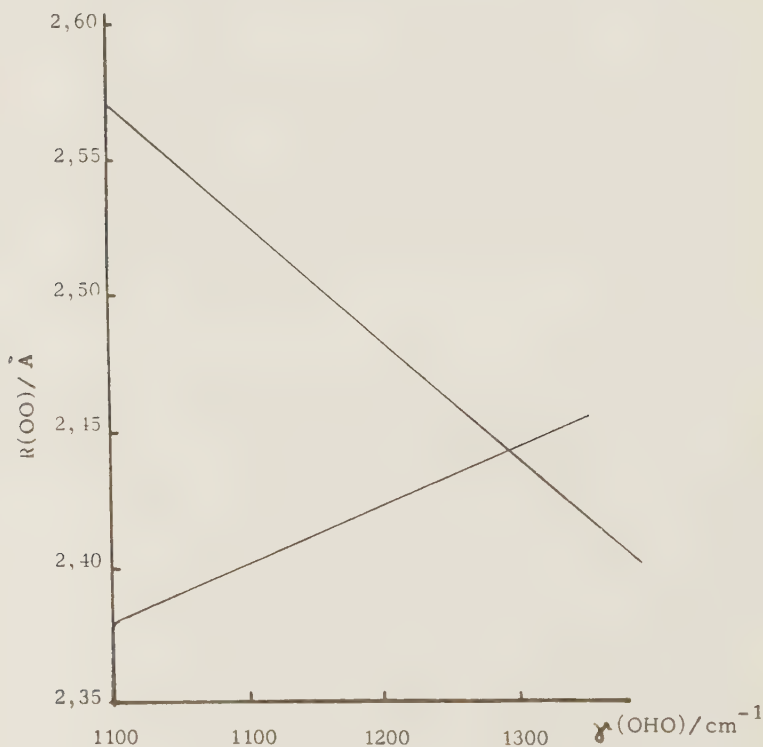


Abb.III.2.2. $\nu(\text{OHO})$ - Frequenz- Abstandsdiagramm (80)

gungen der S-O- Einfachbindung und eher doppelt gebundener O- Atome aufweisen. Im Raman- Spektrum ist die asymmetrische Valenzschwingung in Phase und Gegenphase zu erkennen. Tieftemperatur- IR- Messungen ergaben 6 Schwingungen. Die Bande bei 370 cm^{-1} im Raman- Spektrum wird der symmetrischen O-H-O- Valenzschwingung zugeordnet, im IR- Spektrum ist es die schwache Bande bei 375 cm^{-1} .

Die übrige Zuordnung der Spektren bereitet keine Schwierigkeiten. Man findet die asymmetrische S- O- Deformation im normalen Bereich bei 500 cm^{-1} , die rocking- Schwingung des SO_2 - Restes bei ca. 300 cm^{-1} .

Die Pd- Cl- Valenzschwingungen liegen bei 280 cm^{-1} im IR-, bei 292 cm^{-1} im Raman- Spektrum; hier zeigt sich wieder der starke trans- Einfluß der SO_3 -Gruppe, normalerweise liegen $\nu(\text{Pd-Cl})$ - Schwingungen oberhalb 300 cm^{-1} .

Die Pd- S - Valenzschwingungen erscheinen für die Verbindung $\text{K}_3[\text{Pd}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]$ im Raman- Spektrum bei 252 und 239 cm^{-1} mit sehr hoher Intensität, im Tieftemperatur- Spektrum ist die symmetrische Valenzschwingung aufgespalten. Im Bromo- Komplex sind die symmetrische und asymmetrische Pd- S- Valenzschwingungen erst bei tiefen Temperaturen zu erkennen, bei Raumtemperatur liegt eine einzige Bande bei 238 cm^{-1} vor. In den Raman- Spektren sämtlicher Verbindungen dieses Typs erscheint eine Bande im Bereich um 218 cm^{-1} , die der ebenen Pd- S_2 - Deformation zugeschrieben wird, die Deformation Pd- Cl_2 liegt um 180 cm^{-1} , Pd- Br_2 etwas tiefer. Die nichtebenen Deformationen ergeben sich bei 139 und 115 cm^{-1} , im Rb- Komplex nur als Schultern zu erkennen. Die Gitterschwingungen liegen im Chloro- Komplex bei 72 und 53 cm^{-1} , in der Bromo- Verbindung

bei 73 und 54 cm⁻¹ in den Raman- Spektren.

Tab.III.2.1. Zuordnung der Frequenzen in den Festkörper-
schwingungsspektren von K₃[Pd{(SO₃)₂H}Cl₂]

Zuordnung	IR/FIR		RE	
	295 K	110 K	295 K	17 K
d(OH)ip:	1480w	1510w 1440w		
γ(OHO)		1310 vw 1260 vw		
v _{as} (SO)	1160sst	1161sst 1091sh	1161m	1158m
v _s (SO)	1081st 1031st	1084 st 1028st	1094m	1093m
v(SO)	951st	968st 940m	958m	964m
d _{as} (SO)		800sh		
v(OH)	750m,b	770w 735m 710w		
d _s (SO)	668w	660w 567w		562m
d(SO)	540m	549m	550m	548m
d _{as} (SO)	491m	499m 485sh	490m	497m 484m
v _s (OHO)	375m,b 355sh	365w	370m,b	368m
r(SO ₂)	310sh		292st	300m
v (Pd- Cl)	286st			
v(Pd- Cl)	254m		253vst	256vst
v(Pd- S)				242vst

Fortsetzung Tab.III.2.1.

v(Pd-S)	239m	239vst	239vst
d(S- Pd- S)	222sh	217sh	217m.
	188vw, sh	190m	191m
d(ClPdCl)	172vw	171sh	171w
	165m		163vw
d(Ger.)	140sh	139m	147m
Gitterschw.	110sh	115vw	112vw
	98m	97w	103w
	74w	72m	75m
	54m	53m	57m

Erläuterungen der Symbole und Abkürzungen:

Schwingungsart

Bandenform

as	asymmetrisch
s	symmetrisch
v	Valenz
d	Deformation
r	rocking
t	twisting
w	wagging

st	strong
m	medium
w	weak
sh	shoulder
b	broad
v	very

Tab.III.2.2. Zuordnung der Frequenzen (cm^{-1}) in den
Schwingungsspektren von $\text{K}_3[\text{Pd}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Br}_2]$

Zuordnung	IR/FIR	RE	
	295 K	295 K	7 K
d(OH)ip	1480m		
$\nu_{\text{as}}(\text{SO})$	1160vst	1156m	1155m
$\nu_{\text{s}}(\text{SO})$	1081st	1090m	1091m
	1034st		
$\nu(\text{S}-\text{O})$	959st	950m	968m
$\nu(\text{OH})$	738m,b		
$d_{\text{s}}(\text{SO})$	670w		
	565sh		
$d(\text{S}-\text{O})$	536m	543 m	544m
$d_{\text{as}}(\text{S}-\text{O})$	492m	493w	497vw
			483vw
$\nu_{\text{s}}(\text{OHO})$	358sh	360m,b	357st,b
	326m,b		
$r(\text{SO}_2)$	322vw		300m
	278st	292m	285w
$\nu(\text{Pd}-\text{S})$			251st
$\nu(\text{Pd}-\text{S})$	234st	236vst	238vst
$d(\text{SPdS})$		217sh	218m
$\nu(\text{Pd}-\text{Br})$	170st	173vst	179st
			170sh
d(Ger.)	151sh	130w	150vw
Gitterschw.	106sh		
	86w	70st	73m
		50st	54m

Tab.III.2.3. Zuordnung der Frequenzen in den Festkörper-
schwingungsspektren von $\text{Rb}_3[\text{Pd}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2](\text{cm}^{-1})$

Zuordnung	IR	RE
d(OH) ip	1465m,b	
$\nu_{\text{as}}(\text{SO})$	1167vst	1161w
$\nu_{\text{s}}(\text{SO})$	1081st	1094m
	1036vst	1030w
$\nu(\text{S}-\text{O})$	951st	970m
$\nu(\text{OH})$	720m,b	
$\delta_{\text{s}}(\text{SO})$	665w	
$\delta(\text{S}-\text{O})$	530m	550w,b
$\delta_{\text{as}}(\text{SO})$	491m	
$\nu_{\text{s}}(\text{OHO})$	340m,b	360w,b
$\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$	281st	290st
$\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$	250sh	250vst
$\nu(\text{Pd}-\text{S})$	232m	235st
d(SPdS)		211sh
d(CIPdCl)		186m
Gitterschw.		125w
		86w
		59sh

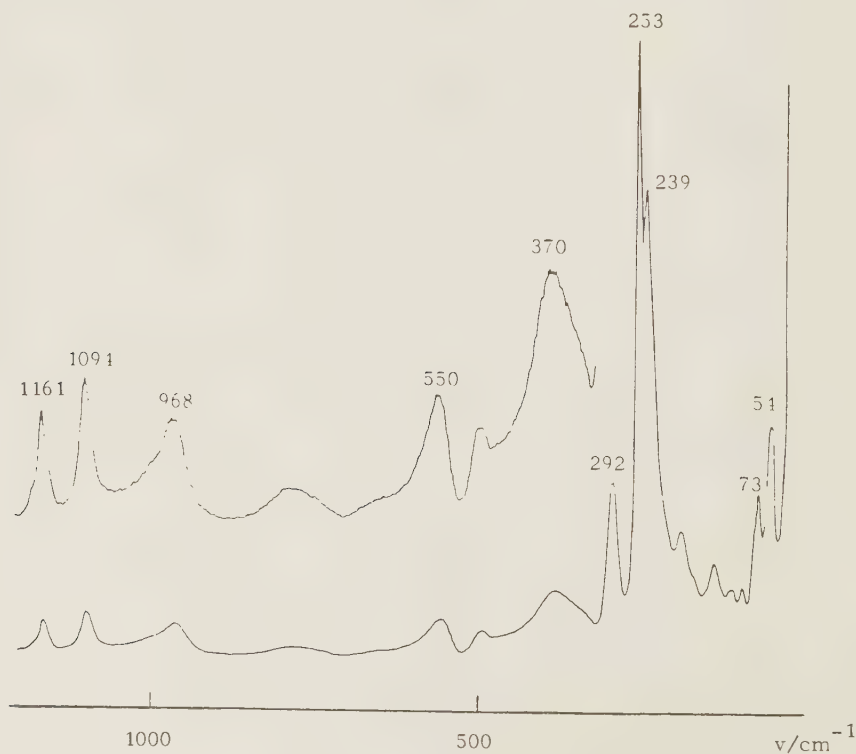
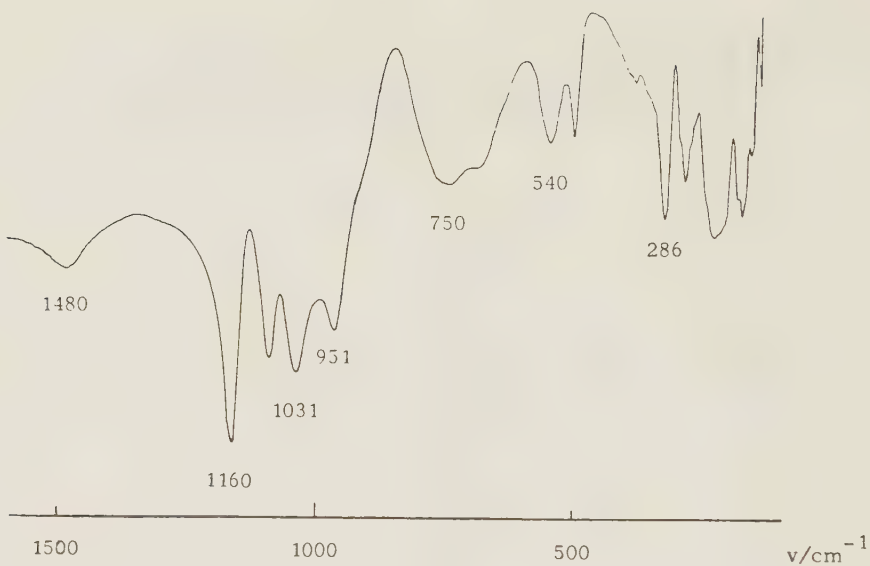


Abb. III. 2. 3. IR- und Raman- Spektren von $K_3[Pd((SO_3)_2H)Cl_2]$
bei Raumtemperatur

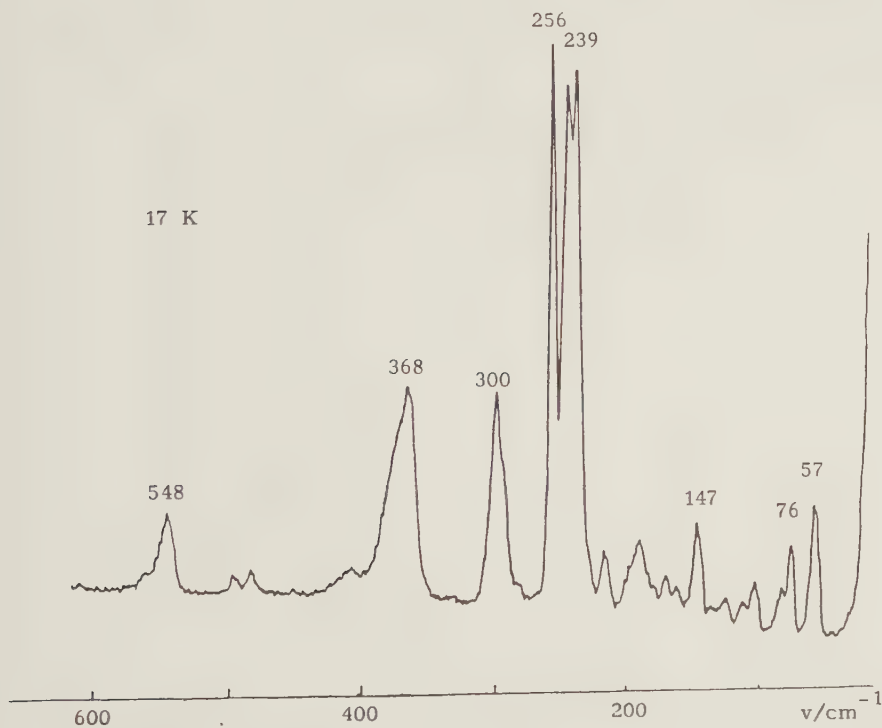
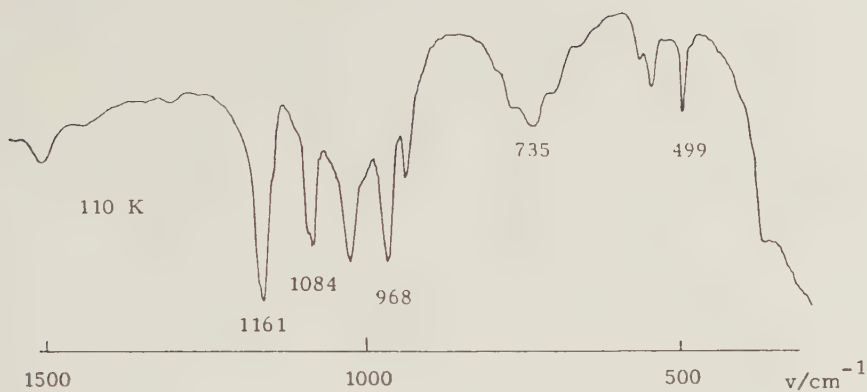


Abb. III.2.4. Tieftemperatur- IR- und Raman- Spektren
von $\text{K}_3[\text{Pd}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]$

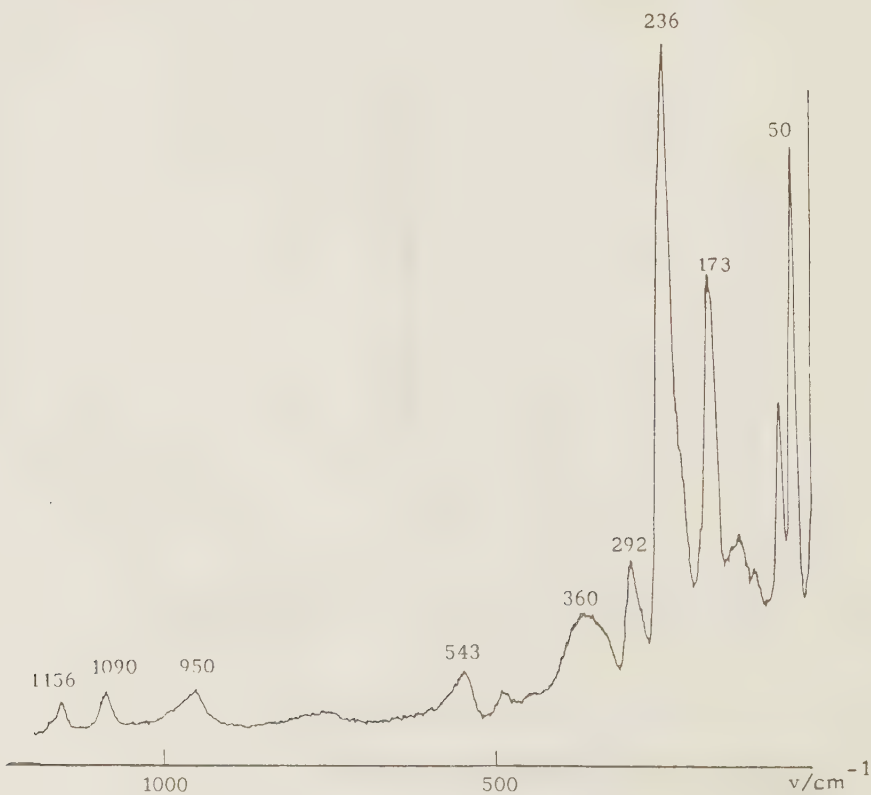
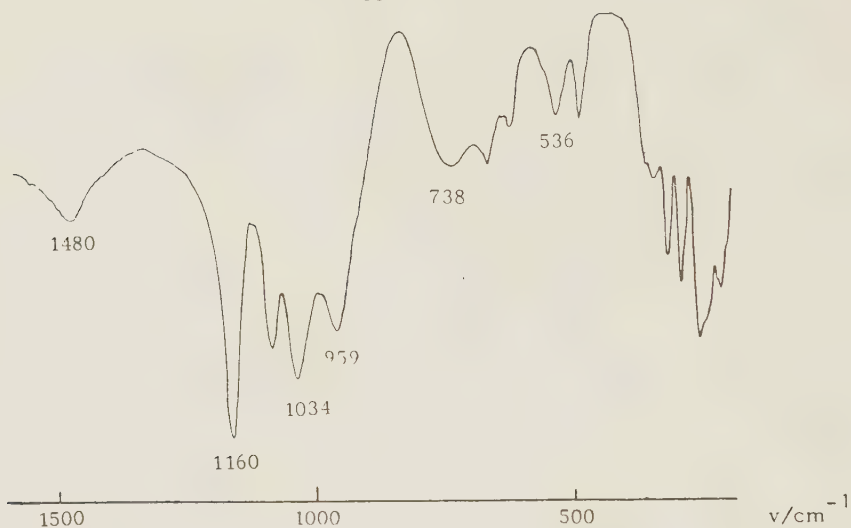


Abb. III.2.5. IR- und Raman- Spektren von $\text{K}_3[\text{Pd}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Br}_2]$
bei Raumtemperatur

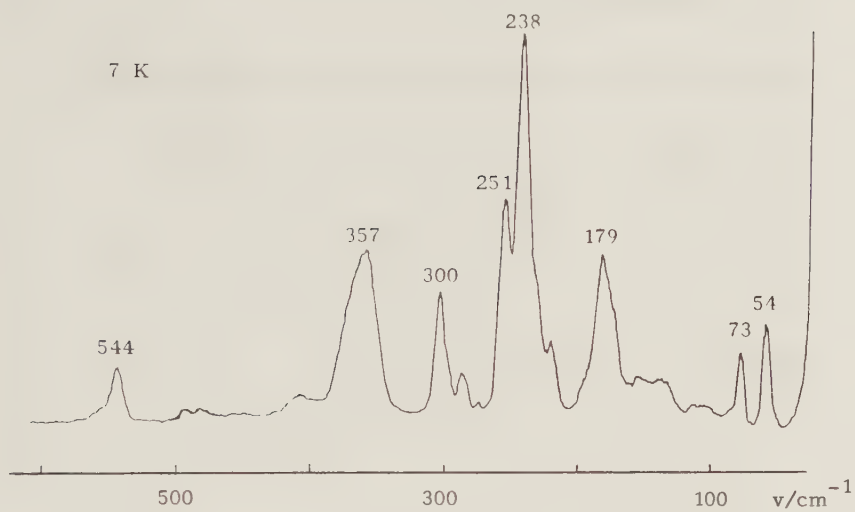


Abb.III.2.6. Tieftemperatur- Raman- Spektrum von
 $\text{K}_3[\text{Pd}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Br}_2]$

III.3. Struktur des Trikalium-cis- dichloro(hydrogenbissul- fito)palladats(II)

III.3.a. Filmtechnik und röntgenographische Charakterisierung

Die Verbindung kristallisiert in gelben orthorhombischen Prismen. Für Einkristalluntersuchungen[§] wurden Einkristalle ausgewählt, die unter dem Polarisationsmikroskop in allen Richtungen vollständige Auslöschung bei 90° zeigten. Sie wurden mit Zaponlack an einen Quarzfaden geklebt. Es wurden Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen erstellt, um die Gitterkonstanten und die Raumgruppe zu bestimmen. Aus einem vollständigen Satz von Präzessionsaufnahmen konnte die orthorhombische Raumgruppe $Cmc2_1$ ermittelt werden, mit folgenden Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a &= 1509 \text{ pm} \\ b &= 1040 \text{ pm} \\ c &= 702 \text{ pm} \end{aligned}$$

Die experimentelle Dichte wurde mittels Schwebemethode in einer Mischung von Tribrommethan ($D = 2,816 \text{ gcm}^{-3}$) und Benzol ($D = 0,88 \text{ gcm}^{-3}$) bestimmt.

In Tab.III.3.1. sind die relevanten Kristalldaten zusammengefaßt.

[§] Für die Einkristallaufnahmen danke ich Herrn Ludwig!

Tab.III.3.1. Kristallographische Daten für cis- $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$

Molmasse	M / $g\text{mol}^{-1}$	455.7
Raumgruppe		$Cmc2_1$
Gitterkonstanten	a / pm	1508,3(3)
	b / pm	1039,1(4)
	c / pm	700,2(4)
Zellvolumen	V / 10^6pm^3	1097,4(8)
Zahl der Formel-	Z	4
einheiten		
Dichten	$D_{\text{exp.}} / g\text{cm}^{-3}$	2,69
	$D_{\text{rö.}} / g\text{cm}^{-3}$	2,75

Für Guinier- Aufnahmen wurde Cu- $K\alpha$ - Strahlung verwendet ($\lambda = 151,8\text{ pm}$), als externer Standard wurde $Pb(NO_3)_2$ genommen. Im Anhang sind die Guinier- Daten tabellarisch zusammengefaßt.

III.3.b. Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Herrn Dr. Liehr durchgeführt und eine Zusammenfassung der Ergebnisse in Acta Crystallografica (1985) veröffentlicht(29).

Die Projektion einer Schicht längs $[001]$ zeigt Abb.III.3.1.; die K- Kationen und Anionen, die mit unterschiedlichen Strichstärken dargestellt sind, unterscheiden sich in der Höhe um $c/2$. In Abb.III.3.2. ist ein isoliertes Anion $[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2]^{3-}$ dargestellt, wobei die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel eingezeichnet sind. In Tab.III.3.2. sind die Umgebungen der Kationen K(1) und K(2)

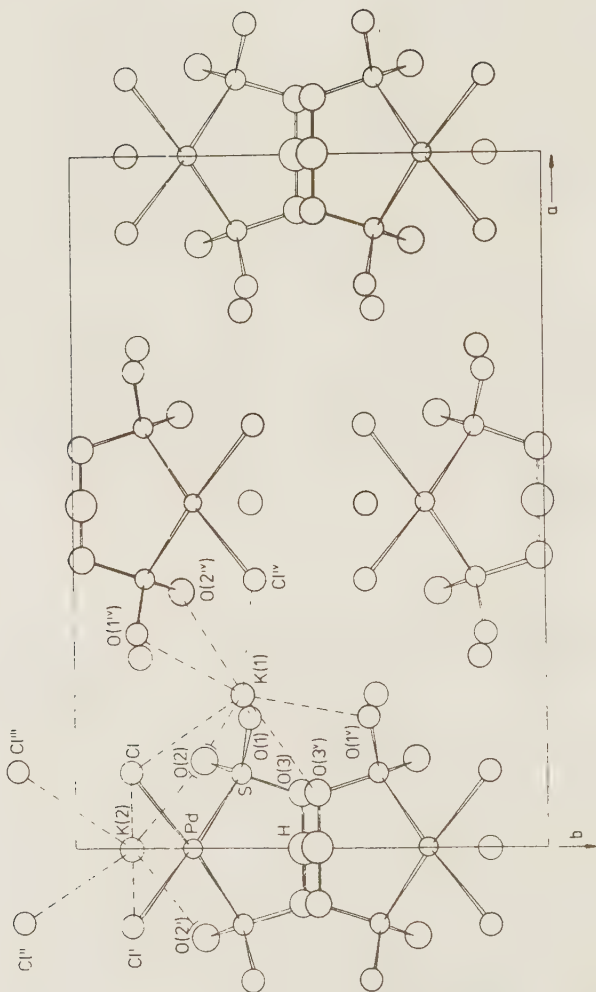
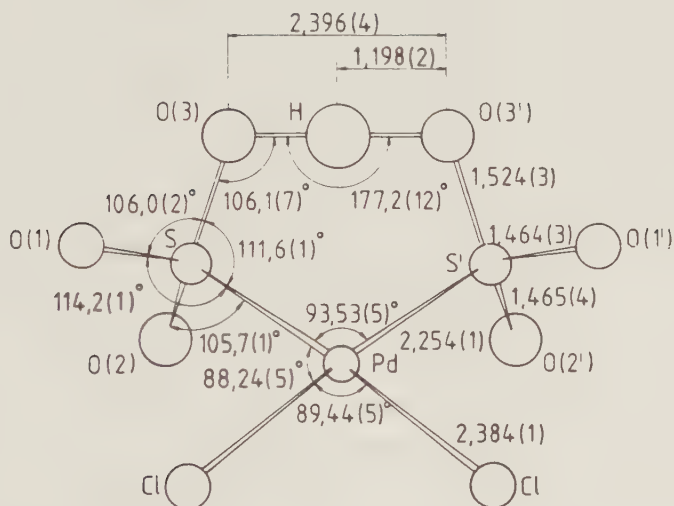


Abb. III.3.1.1. Projektion einer Schicht in $\text{cis-}K_3[\text{Pd}_3\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]$ längs $[001]$



weitere Winkel

O(1) - S - O(2) 110,6(2)

O(2) - S - O(3) 108,8(2)

Abb. III.3.2. Das $[\text{Pd}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]^{3-}$ - Anion

angegeben. Die Ortskoordinaten und Äquivalentwerte der anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tab.III.3.3. zusammengefaßt.

Die Anordnung der Gitterbausteine in $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$ ist die gleiche wie in der analogen Pt- Verbindung $K_3[Pt\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$, mit geringen Unterschieden in den zwischenatomaren Abständen und Winkeln. Das gleiche gilt für die Geometrie des isolierten Anions. Das Pd- Atom wird von zwei Cl- und zwei S- Atomen koordiniert, die Abweichung des Palladiums von der Ebene, die durch die vier koordinierenden Atome gelegt wird, ist sehr gering (11,4(2) pm). Der Bindungsabstand $R(Pd-S)$ gehört mit 225,4(1) pm zu den kurzen Pd- S- Bindungen in den bekannten Sulfito- Komplexen (33-35,82). Im Gegensatz dazu sind die Pd- Cl- Abstände mit 238,4(1) pm lang; dies läßt auf einen ähnlich starken trans-Einfluß des Sulfit- Liganden schließen wie bei PR_3 (67,83,84), Alkyl-, Silyl- oder Hydrido- Liganden (67,85-88). "Normale" endständige Pd-Cl- Bindungen haben Längen von 226- 233 pm (89,90). Neuere Ergebnisse über Pd- Cl- Abstände findet man in 91- 94.

Die unterschiedlichen S- O- Bindungslängen (Abb.III.3.2.) innerhalb der Sulfitgruppe werden durch die H- Brücke erzeugt. Der S- O(3)- Abstand tendiert mit 152,4 pm mehr in Richtung einer S- O- Einfachbindung, während die übrigen S- O- Bindungen mit 146,4 pm und 146,5 pm größere Doppelbindungsanteile aufweisen.

Die symmetrische, fast lineare H- Brücke zwischen den beiden O- Atomen gehört mit einer Länge $O(3) \cdots H \cdots O(3^I)$ von 239,6(4) pm in die Reihe sehr kurzer $O \cdots H \cdots O$ - Brücken (siehe Tab.III.3.4.).

Tab.III.3.2. Interatomare Abstände ($\text{\AA}$) in der Umgebung der
Kalium- Ionen K(1) und K(2) (Standardabweichungen
in Klammern)

K(1):	K(1) - O(3 ^v)	2,737(3)
	K(1) - O(1)	2,791(3)
	K(1) - O(2 ^{vi})	2,847(4)
	K(1) - O(1 ^{iv})	2,852(3)
	K(1) - O(2 ^{iv})	2,912(3)
	K(1) - O(1 ^v)	2,929(2)
	K(1) - Cl ^{iv}	3,288(2)
	K(1) - Cl	3,301(2)

K(2):	K(2) - O(2 ^{vi})	2,704(3)
	K(2) - Cl	3,114(2)
	K(2) - Cl ⁱⁱⁱ	3,147(2)

Symmetrie- Code

- (i) $-x, y, z$; (ii) $-x, -y, z+1/2$; (iii) $x, -y, z+1/2$;
(iv) $-x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (v) $x, -y, z+1/2$; (vi) $x, y, z+1$;
(vii) $-x, y, z+1$;

Tab.III.3.3. Ortskoordinaten und Äquivalentwerte der anisotropen
Temperaturfaktoren (mit Standardabweichungen) für
 $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$

	x/a	y/b	z/c	$\underline{U}_{eq} / 10^{-4} \text{\AA}^2$
Pd	0,000	0,24924(3)	0,2500	165(2)
Cl	0,1112(1)	0,1205(1)	0,3984(2)	257(4)
S	0,1089(1)	0,3527(1)	0,0917(2)	188(4)
O(1)	0,1897(2)	0,3725(2)	0,2038(4)	246(10)
O(2)	0,1276(2)	0,2739(3)	-0,0772(5)	337(10)
O(3)	0,0794(2)	0,4859(3)	0,0264(4)	341(10)
H	0,000	0,4836(13)	0,0239(13)	498(14)
K(1)	0,2228(1)	0,3595(1)	0,5955(2)	288(4)
K(2)	0,000	0,1214(1)	0,7732(2)	285(5)

$$\underline{U}_{eq} = \frac{1}{3} (\underline{U}_{11} + \underline{U}_{22} + \underline{U}_{33})$$

Tab.III.3.4. Die kürzesten, bekannten H- Brücken im System

O H O

Verbindung	R(O-O)/pm	Lit.
H_3O_2^-	229 (2)	95
$[\text{Cu}(\text{diimh})]_2$ §	231; 233	96
$\text{Cu}(\text{Thioharnstoff})_3$ hydrogen-phthalat	235,1(9)	97
Li- hydrogenmaleat	236,6(2)	98
	238,5(2)	99
$\text{Cs}[\text{H}(\text{OOC}\text{CF}_3)]$	238 (3)	100
Cu-di(hydrogen phthalat ,	239,1(2)	98
Pyridin 2,3- dicarbonsäure	239,8(3)	101
$[\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_4)]$	239,0(8)	102
$\text{HPO}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2$	239,8(13)	103
K- Hydrogenmaleat	240,3(3)	104
$\text{K}_3[\text{Pt}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	238,0(8)	27
$\text{K}_3[\text{Pt}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]$	238,2(6)	26
$\text{K}_3[\text{Pd}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]$	239,6(4)	29

§ N,N' -bis(2-hydroxyethyl-2,4pentandiimin

Die Lokalisation des Protons auf einer Spiegelebene impliziert ein symmetrisches Potential mit Einfachminimum für die H- Brücke. Auf Grund der Röntgenstrukturdaten allein, kann jedoch auch eine statistische Verteilung auf zwei Positionen eines symmetrischen Doppelminimums nicht ausgeschlossen werden.

Die Kalium- Ionen besetzen zwei kristallographisch verschiedene Lagen. Das Kalium- Ion K(2) wird verzerrt trigonal-prismatisch von vier Cl- und zwei O- Atomen umgeben, während K(1) unregelmäßig von sechs O- Atomen und zwei Cl- Atomen koordiniert wird. Die K- Ionen auf allgemeinen Punktlagen liegen zwischen Schichten von Anionen, die in der bc- Ebene versetzt übereinandergestapelt sind, und halten diese Schichten in a- Richtung zusammen.

III.4. Röntgenographische Charakterisierung von Trikalium- cis- dibromo(hydrogenbissulfito)palladat(II)

Guinier- Aufnahmen zeigten, daß der Dibromo- Komplex isotyp zur strukturell bekannten Chlor- Verbindung ist. Aus 20 standardisierten Reflexen einer Pulveraufnahme wurden die Gitterkonstanten bestimmt. In Tab.III.4.1. sind die wichtigsten Daten zusammengefaßt. Die Guinier- Daten von $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Br_2]$ sind im Anhang zu finden.

Tab.III.4.1. Kristallographische Daten für cis- $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Br_2]$

Molmasse	M/gmol ⁻¹	544,5
Raumgruppe		Cmc2 ₁
Gitterkonstanten	a/pm	1529,0(3)
	b/pm	1051,0(2)
	c/pm	713,0(2)
Zellvolumen	V/ 10 ⁶ pm	1146,0(4)
Zahl der Formel- einheiten	Z	4
Dichten	D _{exp.} / gcm ⁻³	3,10
	D _{rö.} / gcm ⁻³	3,18

Es ist bemerkenswert, daß diese Chloro- und Bromo- Komplexe des Pd(II) isotyp sind, während die analogen Komplexe des Pt(II) in zwei verschiedenen Raumgruppen kristallisieren; der Bromo- Komplex des Pt(II) enthält zudem noch ein Molekül Kristallwasser. Diese Beispiele zeigen, daß analoge Pd(II)- und Pt(II)- Komplexe nicht immer isotyp sind. Im vorliegenden Fall kann die unterschiedliche Synthesemethode für $K_3[Pt\{(SO_3)_2H\}Br_2] \cdot H_2O$ und $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Br_2]$ ein Grund dafür sein, daß die Pd(II)- Verbindung wasserfrei auskristallisiert.

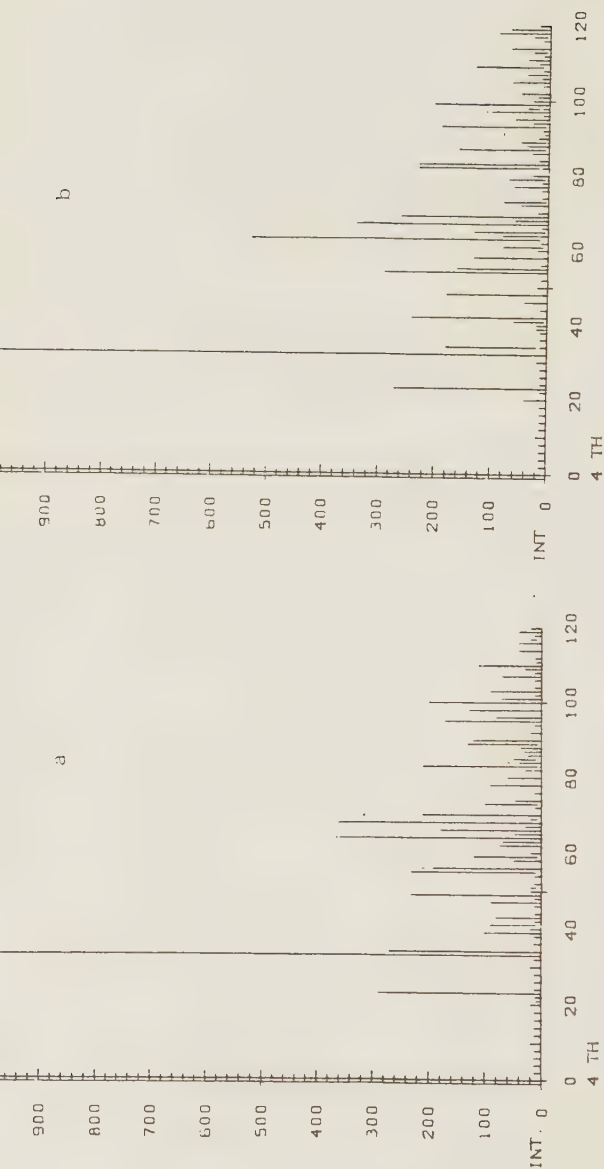


Abb. III. 4. 1. Guinier- Aufnahmen von $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$ (a) und $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Br_2]$ (b)

IV. Tetrasulfitopalladate(II) $M_6[Pd(SO_3)_4] \cdot xH_2O$ mit

$$M = K, \frac{1}{2} Ba \text{ und } x = 2,4$$

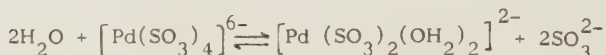
IV.1. Synthese, Stabilität und thermisches Verhalten

H.P. Hall und W.P. Griffith (20) führen in ihrer Arbeit über Schwingungsspektren an Sulfito- Komplexen einige Tetrasulfito- Komplexe auf, in denen der SO_3^- Ligand einzähnig über S an das Zentralatom gebunden ist: $Na_7[Ir(SO_3)_4Cl_2]$, $K_6[Pt(SO_3)_4]$, $K_6[Pt(SO_3)_4] \cdot 6H_2O$ und $Na_6[Pd(SO_3)_4] \cdot 2H_2O$. In der Arbeit von W. Haegler (9) werden die Verbindungen $Na_6[Pd(SO_3)_4] \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_6[Pd(SO_3)_4] \cdot 2H_2O$ und $(ND_4)_6[Pd(SO_3)_4] \cdot 2D_2O$ spektrometrisch und röntgenographisch charakterisiert. Versuche, die Homologen mit $M = K^+$, Rb^+ oder Cs^+ zu präparieren, blieben erfolglos, obwohl entsprechende Tetrasulfitoplatinate(II) präparativ leicht zugänglich sind(8,14,16,81). In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, weitere Vertreter dieses Verbindungstyps des Pd(II) zu synthetisieren und die thermische Stabilität dieser Verbindungen, sowie deren Verhalten in wäßriger Lösung zu untersuchen. Es gelang zusätzlich zu den bisher bekannten Tetrasulfitopalladaten (s. o.) auch $K_6[Pd(SO_3)_4] \cdot 2H_2O$ und $Ba_3[Pd(SO_3)_4] \cdot 4H_2O$ darzustellen und schwingungsspektrometrisch zu charakterisieren. Es gelang jedoch nicht, Einkristalle für Röntgenstrukturuntersuchungen zu züchten.

$K_6[Pd(SO_3)_4] \cdot 2H_2O$ ist relativ leicht löslich in Wasser, der Barium- Komplex allerdings fast unlöslich.

Die Darstellung dieser Komplexe erfolgt bei hohem Sulfit-

überschuß, da nur auf diese Art das Dissoziationsgleichgewicht



nach links verschoben werden kann. In Wasser findet Hydrolyse statt und zwar in Abhängigkeit von der Konzentration an Sulfit und vom pH- Wert. Es wurden hier auch Spektren im UV/VIS- Bereich von Lösungen des $\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in verschiedenen Konzentrationen aufgenommen (Abb. IV.1.1. und Tab.IV.1.1.) Man beobachtete, daß sich innerhalb einiger Zeit die Bandenintensität und die Lage der Absorptionsmaxima änderten, bis sich nach ca. 4 Stunden bei einer $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Lösung in Wasser ein stationärer Zustand einstellt. Frisch bereitete, gelbe Tetrasulfitopalladat(II)- Lösungen ($5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) zeigen Absorptionsmaxima bei 360, 248 und 212 nm, nach einiger Zeit färbt sich die Lösung orange, wobei die Bande bei 212 nm an Intensität verliert und nach ca. 4 h nicht mehr zu erkennen ist. Anhand dieser Untersuchungen läßt sich feststellen, daß Spezies unterschiedlichster Zusammensetzung $[\text{Pd}(\text{SO}_3)_{4-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{(6-2n)-}$ vorliegen, wobei n von Gesamtkonzentration an Komplex und an Sulfit abhängt. Bei großem Sulfit- Überschuß zeigt das Spektrum der Lösung die gleichen Absorptionsmaxima wie das Spektrum der Festsubstanz (Reflexionsspektrum). Die Tatsache, daß frisch bereitete Lösungen von $\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wasser andere Elektronenspektren aufweisen als ältere Lösungen, wurde schon von Eskenazi et al erwähnt (37); es fanden sich aber keine weiteren ausführlichen Untersuchungen dieses Phänomens. Die Folgereaktionen der Tetrasulfitopalladate(II) in wäßrigem Milieu sind abhängig vom Ausmaß der Hydrolyse (siehe auch Phenanthrolin- Komplexe).

Der Komplex $\text{Ba}_3[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde aus $\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Fällung mit BaCl_2 dargestellt.

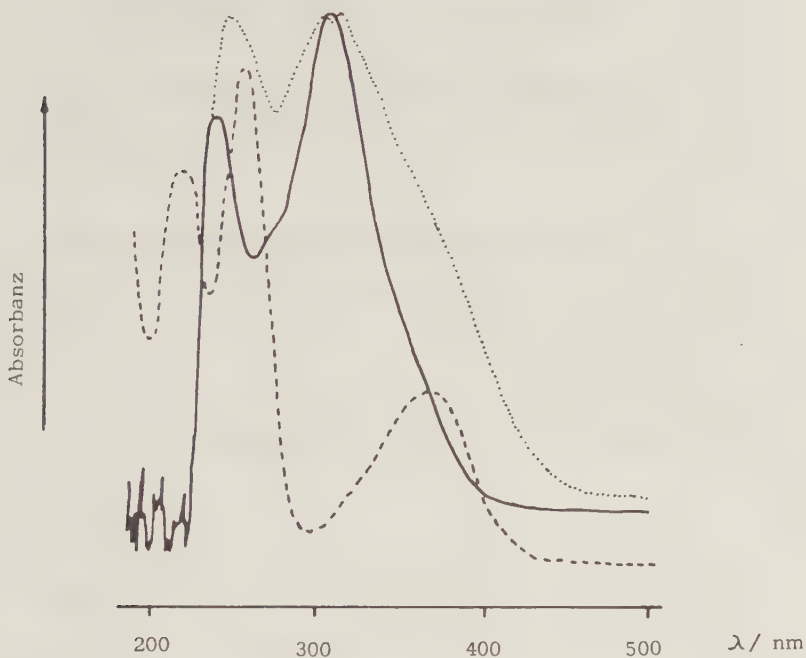


Abb.IV.1.1. Elektronenspektren von wäßrigen $\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Lösungen und Reflexionsspektrum

----- $5 \cdot 10^{-4}$ M in H_2O

——— $5 \cdot 10^{-4}$ M in H_2O mit 20- fachem SO_3^- -

Überschuß

..... Reflexionsspektrum in BaSO_4

Das Thermogramm für $\text{K}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zeigt bei ca. 375 K den Beginn der Zersetzung, der Gewichtsverlust entspricht 9 %, das sind 2 Mol H_2O pro Mol Substanz. Der zweite Schritt erfolgt bei ca. 540 K, die Zersetzungsprodukte sind Pd und K_2SO_4 (Guinier-Aufnahmen und IR- Spektren).

Bei der Barium- Verbindung $\text{Ba}_3[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erfolgt die erste Stufe der Zersetzung ebenfalls bei 375 K; dabei findet ein Gewichtsverlust statt, der dem Abspalten von 4 Mol Wasser pro Mol Substanz entspricht. Es ist danach keine deutliche Zersetzung zu erkennen. Guinier- Aufnahmen und IR- Spektren zeigten Pd und BaSO_4 als Rückstände der Thermolyse.

Tab.IV.1.1. Bandenlage und molare Extinktionskoeffizienten in den Elektronenspektren von $\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($5 \cdot 10^{-4}$ M in H_2O)

Zugabe an freiem SO_3^{2-} (M)	λ / nm	$\epsilon /$ $10^3 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$^1\text{A}_{1g} \rightarrow$
0	360	5,1	$d \rightarrow d(^1\text{A}_{2g})$
	248	13,7	$L \rightarrow M(^1\text{A}_{2u})$
	212	11,6	$L \rightarrow M(^1\text{E}_u)$
$1 \cdot 10^2$	308	12,8	$d \rightarrow d$
	242	10,2	$L \rightarrow M$
Reflexions- messung	370		$d \rightarrow d$
	310		$d \rightarrow d$
	250		$L \rightarrow M$

IV.2. Schwingungsspektren von $\text{K}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und
 $\text{Ba}_3[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

In Abb.IV.2.1. sind die IR- und Raman- Spektren von Hexakaliumtetrasulfitopalladat(II) dargestellt, die Zuordnung der Banden ist in Tab.IV.2.1. zu finden.

Aufgrund der Schwingungsspektren sind ähnlich gebaute Anionen wie in den bekannten Natrium- und Ammoniumtetrasulfitopalladaten(II) zu erwarten, nämlich vier S- koordinierte Sulfit- Liganden um das zentrale Pd- Atom. Bei der Verbindung $\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde eine geringe Abweichung von der Planarität beobachtet (35), die auf sterischen oder elektrostatischen Ursachen beruhen kann.

Die Zuordnungsvorschläge der Tab.IV.2.1. basieren auf der Diskussion der inneren Schwingungen bei Haegler (9).

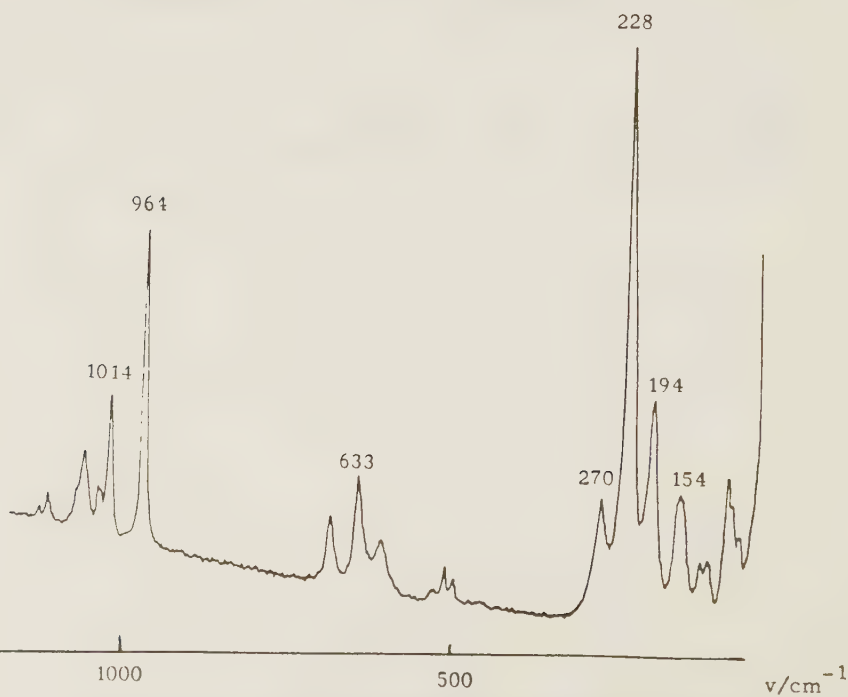
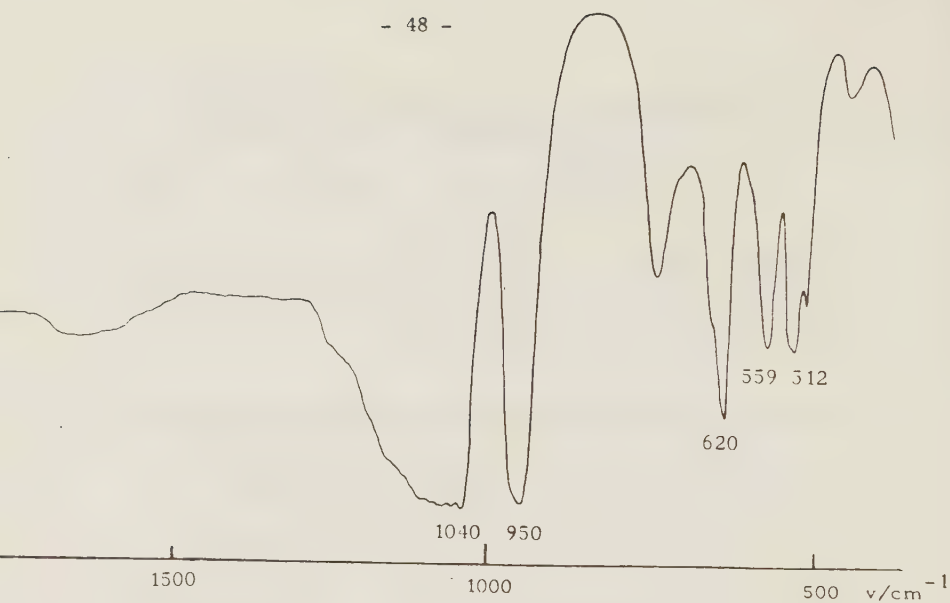


Abb.IV.2.1. IR- und Raman- Spektren von $\text{K}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tab.IV.2.1. Zuordnung der Frequenzen (cm^{-1}) in den IR- und Raman- Spektren von $[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4]^{2-}$ - Komplexen im S-O-, Pd-S- und Gitterschwingungsbereich

Zuordnung	$\text{K}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{Ba}_3[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
	IR	RE	IR	RE
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	1111st	1111w 1056m	1080vst	1108w
	1040st	1030sh 1014st		1036st
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	950vst	964vst	964vst	962vst
$\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$		681w 673w		668st
	645m, sh 620vst	633m 604w	640vst	642st
$\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	559st 512st 490m	527vw 509w 496vw	532m 510w, sh	545w 533w 500w
$r(\text{SO}_3)$		324w 270w	304w	
$\nu_{\text{s}}(\text{Pd}-\text{S})$		228vst		241vst, b
$\nu_{\text{as}}(\text{Pd}-\text{S})$		194m		
Γ_{kation}		154m 150sh		153vw
$\delta_{\text{s}}(\text{PdS}_4)$		121m		112w
Γ_{Komplex}		80vw, sh 74 w 61w		

V. Bis(alkylamin)disulfitopalladate(II)

V.1. Synthese, Eigenschaften und thermische Stabilität

Die Synthese der cis- und trans- Bis(methylamin)disulfitopalladate(II) und des trans- Bis(ethylamin)disulfitopalladats(II) gelang ausgehend von $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2]$ durch Umsetzen mit der stöchiometrischen Menge an Alkylamin. Die Verbindungen kristallisieren nach einigen Tagen beim Einengen der Lösungen im Exsikkator (unter Schutzgas) aus. Zur Synthese der cis-Komplexe wird während der Reaktion die Temperatur durch Eiskühlung auf ca. 5°C konstant gehalten. Bei Raumtemperatur synthetisiert man eine Verbindung mit trans- Konfiguration. UV/VIS- Messungen und Raman- Lösungsspektren zeigten, daß die wäßrigen Lösungen der Bis(alkylamin)disulfitopalladate(II) sehr instabil sind.

Das Thermogramm der Verbindung $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zeigt den Beginn der Zersetzung bei ca. 363 K; dem Massenverlust entsprechen zwei Mol Wasser pro Mol Substanz. Im nächsten Schritt, bei 483 K, werden sowohl CH_3NH_2 wie auch SO_2 freigesetzt. Die Rückstände der Thermolyse sind Na_2SO_4 und Pd, die anhand von IR- Spektren und Guinier- Aufnahmen identifiziert wurden.

Beim Ethylamin- Komplex ist der Verlauf ähnlich, nur sind die einzelnen Schritte nicht so deutlich zu erkennen: die Wasserabspaltung erfolgt bei 373 K, Ethylamin und SO_2 werden zwischen 453 und 513 K abgespalten.

V.2. trans- Dichlorobis(methylamin)palladium(II)

Um für die Methylamindisulfitopalladate(II) im Bereich der Pd- N- Schwingungsbanden für die IR- und Raman- Spektren eine breitere Diskussionsbasis zu schaffen, wurde die Verbindung trans- $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2]$ synthetisiert und IR- und Raman- spektrometrisch untersucht. Vergleiche mit analogen Platin- Verbindungen (105,106) ergaben die in Tab.V.2.1. aufgeführte Zuordnung der Schwingungsfrequenzen.

Tab.V.2.1. Zuordnung der Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) für
trans- $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2]$

Zuordnung	IR	Raman
v(NH)	3275vst	
	3236vst	
	3151st	
v(CH)	2996m	
	2979m	
	2937m	
	2908vw	
	2805w	
d(NH ₂)	1591lvst	1594m
	1580vst	
	1520w	1529vw
d(CH ₂)	1458vst	1470w
	1448vst	1452w
	1411st	
w(NH ₂)	1244vst	1248st
v(CN)	1075vst	1062vw
	1039m	
r(CH ₃)	1017vst	1018vw

Fortsetzung Tab.V.2.1.

Zuordnung	IR	Raman
$r(\text{NH}_2)$	744vw	680m
$\nu(\text{PdN})$	501st	486vst
$\nu(\text{PdCl})$	340vst	
	285w,sh	294vst
$d(\text{PdN}_2)$	268st	

Im IR- Spektrum des nichtkoordinierten CH_3NH_2 in der Gasphase (107) findet man die $\nu(\text{CN})$ - Streckschwingung bei 1044 cm^{-1} , im Raman- Spektrum der Ethylaminlösung bei 1028 cm^{-1} . Im FIR- Spektrum von $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]$ wurde diese Bande nicht beobachtet (106).

V.3. Diskussion der Schwingungsspektren von cis- und trans-Dinatrium-bis(methylamin)disulfitopalladat (II)

V.3.a. Schwingungen der CH_3NH_2 - Liganden

In Abb.V.3.1. und Abb.V.3.2. sind die Schwingungsspektren der Methylamin- Komplexe dargestellt, die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen ist in Tab.V.3.1. zusammengefaßt.

Die asymmetrischen Valenzschwingungen der NH_2 - Gruppen liegen im Bereich $3330\text{--}3240\text{ cm}^{-1}$; die symmetrischen NH_2 - Valenzschwingungen liegen tiefer, zwischen 3230 und 3150 cm^{-1} und sind in den Raman- Spektren intensiver als in den IR- Spektren.

Unterhalb 3000 cm^{-1} findet man die Valenzschwingungen der CH_3 - Gruppen, im Bereich $2980\text{--}2815\text{ cm}^{-1}$.

Im Bereich $1675\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ liegen die NH_2 - Deformations- schwingungen zusammen mit den Deformationen der Kristall- wassermoleküle, im IR- Spektrum der cis- Verbindung scharf und deutlich zu sehen, im trans- Komplex breit und weniger strukturiert. Nach Vergleich mit den IR- Banden des trans- $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2]$ sollten die Banden um 1600 cm^{-1} der $\text{d}(\text{NH}_2)$ zugeordnet werden, die um $1675\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ der $\text{d}(\text{OH}_2)$ des Kristallwassers.

Die CH_3 - Deformationen findet man im Bereich $1471\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$, in den IR- und Raman- Spektren mit geringer Intensität.

Die Pd- N- Valenzschwingungen liegen im Bereich $519\text{--}426\text{ cm}^{-1}$. Im Falle der Bis(methylamin)disulfitopalladate(II) findet man für die cis- Verbindung, wie erwartet (106), zwei Banden, und zwar im Raman- Spektrum bei 499 cm^{-1} für die symmetrische Valenzschwingung bzw. 429 cm^{-1} für die asymmetrische. Im IR- Spektrum liegen die entsprechenden Banden bei 499 und 426 cm^{-1} . Die trans- Verbindung zeigt im Raman- Spektrum nur eine Bande bei 441 cm^{-1} , im IR- Spektrum bei 431 cm^{-1} .

V.3.b. Schwingungen der Sulfitgruppen in cis- und trans-



Die symmetrischen Valenzschwingungen der SO_3 - Gruppen bie- ten eine charakteristische Unterscheidungsmöglichkeit zwischen cis- und trans- Verbindungen. Sie zeigen das Alternativverbot bei der zentrosymmetrischen trans- Verbindung und dessen

Aufhebung in der azentrischen cis- Verbindung.

Sowohl in den IR- wie auch in den Raman- Spektren des cis-konfigurierten Komplexes treten jeweils zwei Banden auf, die nach C_{2v} - mm2- Symmetrie zu den Rassen a_1 und b_1 gehören: 998 und 951 cm^{-1} im IR- Spektrum, bzw. 986 und 947 cm^{-1} im Raman- Spektrum. Die trans- Verbindung sollte nur eine a_g - (Raman- aktiv) und eine a_u - (IR- aktiv)- Schwingung aufweisen. Die a_g - Schwingung erscheint nur im Raman- Effekt bei 984 cm^{-1} , während die a_u - Rasse im IR- Spektrum bei 970 cm^{-1} auftritt.

Das Alternativverbot sollte sich ähnlich bei den symmetrischen Deformationen der Sulfitgruppe auswirken. Man findet jedoch für beide Verbindungen sowohl im Raman- (660 und 616 cm^{-1} für die cis- Verbindung bzw. 673 und 647 cm^{-1} für die trans- Verbindung), wie auch im IR- Spektrum (681 und 616 cm^{-1} für cis- bzw. 659 und 639 cm^{-1} für trans- Dinatriumbis(methylamin)disulfitopalladat(II)) je zwei Banden.

Die asymmetrischen SO_3 - Valenzschwingungen liegen im Bereich 1136 - 1060 cm^{-1} .

Die Pd- S- Valenzschwingungen liegen zwischen 250 und 230 cm^{-1} , bei niedrigeren Frequenzen findet man Deformationsschwingungen $d(PdN_2)$ und Gitterschwingungen.

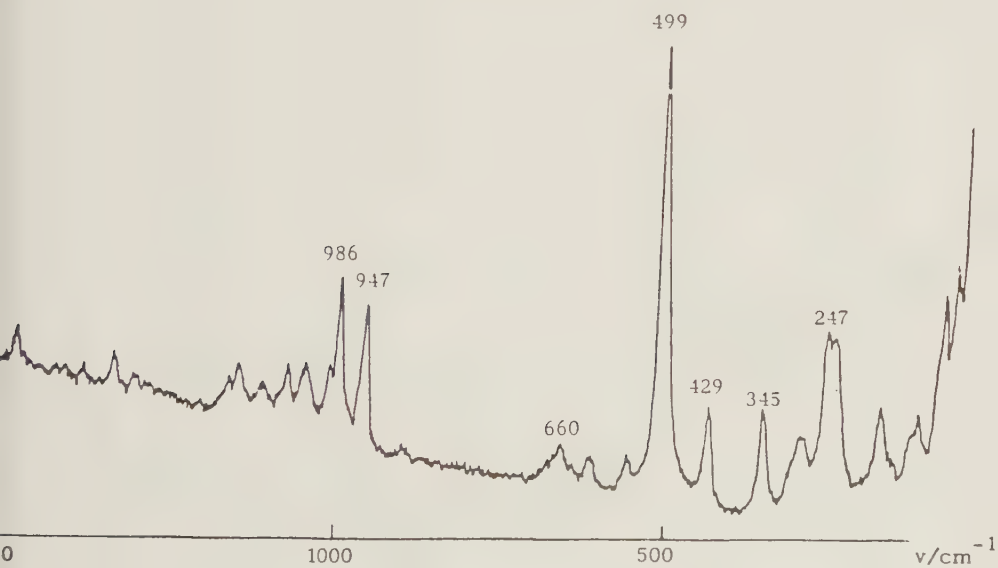
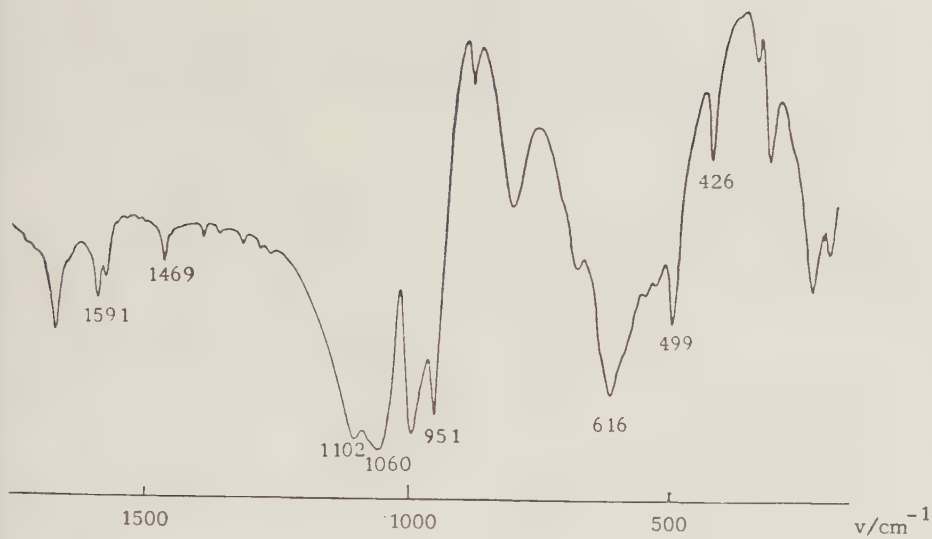
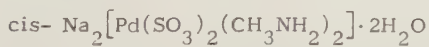


Abb.V.3.1. IR- und Raman- Spektren des



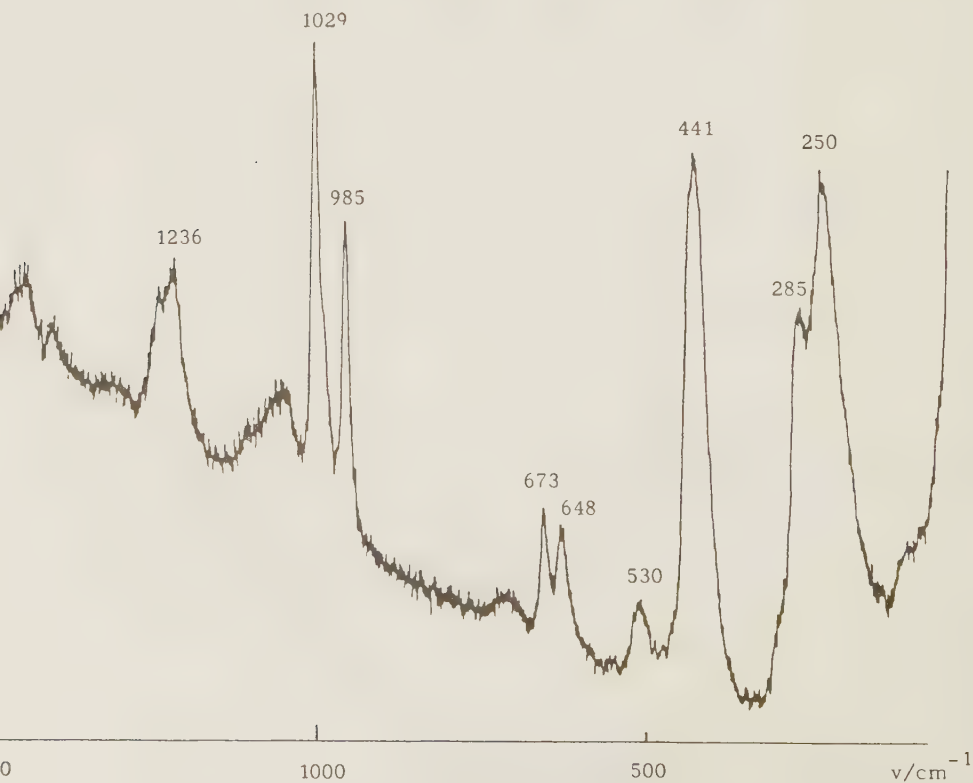
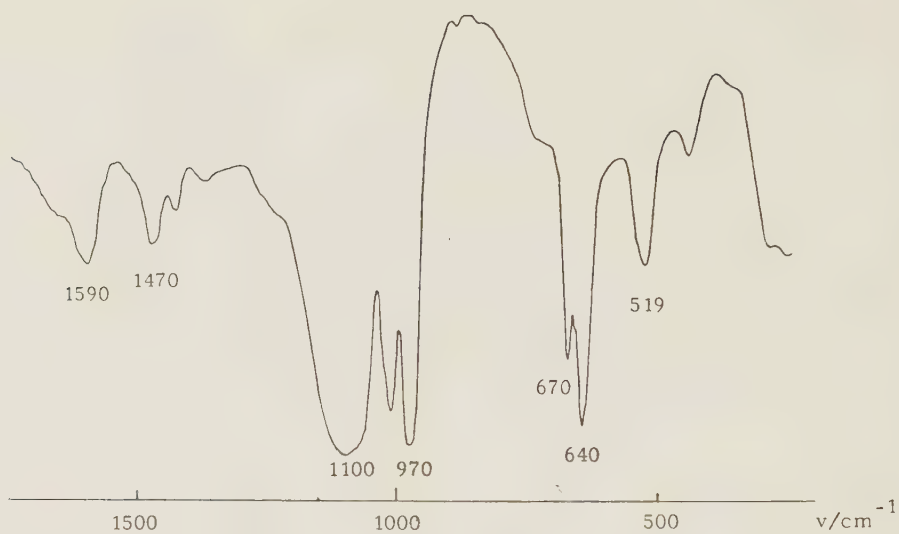


Abb.V.3.2. IR- und Raman- Spektren des
 $\text{trans- Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tab.V.3.1. Zuordnung der Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) in
cis- und trans- $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zuordnung	cis-		trans -	
	$\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	IR	RE	IR	RE
v(NH)	3325w			
	3260vw		3280m	
	3150w		3150m	
v(CH)	2982vw	2970m	2980w	2980m
	2954vw	2958m	2940w	2950m
	2900vw	2900m	2898vw	2900sh
	2858 sh		2815vw	
d(NH ₂)	1591m		1590m	1600w
	1580m		1558w, sh	
d(CH ₃)	1469m	1471w	1470m	1464w
	1396vw		1460w, sh	
	1320w	1322w	1420w	1425vw
			1360w	
w(NH ₂)	1290w			
	1270w		1260vw	1250sh
			1225vw, sh	1236m
v _{as} (SO ₃)	1102 vst	1136w	1100 vst	1072w, b
	1060st	1065m		
v(CN)	n.o.	1041m		1029vst
v _s (SO ₃)	998vst	986st	1006 st	985vst
	951st	947st	970vst	
r(NH ₂)	810m			700vw
d _s (SO ₃)	680m	660w	670w	673m
	616st	616w	640vst	648m

Fortsetzung Tab.V.3.1.

Zuordnung	IR	RE	IR	RE
$d_{as}(SO_3)$	550vw	549vw		530m
$v_s(Pd-N)$	499 m	499vst	519st	
$v_{as}(Pd-N)$	426 m	429 m	431m	441vst,b
$r(SO_3)$	340vw	345m		
	312st	286w		285st
$v_s(Pd-S)$		247st		250vst
$v_{as}(Pd-S)$	230m	233st,sh		
$d(PdN_2)$		168m		
Gitter-		109w		
schwing.		70m		
		51m		

V.4. Schwingungsspektren des trans- $Na_2[Pd(SO_3)_2(CH_3CH_2NH_2)_2]$



Bei der Umsetzung von $Na_2[Pd(SO_3)_2]$ mit Ethylamin entsteht eine Verbindung, deren Schwingungsspektren sehr ähnlich sind mit den Spektren des Methylamin- Komplexes trans- $Na_2[Pd(SO_3)_2(CH_3NH_2)_2] \cdot 2H_2O$. In Abb.V.4.1. sind die IR- und Raman- Spektren dargestellt, die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen ist in Tab.V.4.1. zusammengefaßt. Hier soll bloß noch bemerkt werden, daß im Bereich der Pd- N- Valenzschwingung als einzige im Raman- Spektrum bei 437 cm^{-1} eine schwache Bande auftritt. Für trans- $[PdCl_2(CH_3CH_2NH_2)_2](106)$ wurde ebenfalls keine Pd- N- Valenzschwingung zugeordnet.

Die Schwingungen des Ethylamins sind im Bereich der NH- und CH- Valenzschwingungen und der NH- und CH- Deformationen gut zu erkennen.

Mit hoher Intensität erscheinen die symmetrischen S- O - Valenzschwingungen im Raman- Spektrum bei 1016 und 973 cm^{-1} , im IR- Spektrum bei 1012 und 973 cm^{-1} . Die symmetrischen Deformationen der SO_3 - Gruppen liegen bei 670 und 636 cm^{-1} im Raman- Spektrum und bei 660 und 638 cm^{-1} im IR- Spektrum; die asymmetrischen Deformationen findet man bei etwas niedrigeren Frequenzen, bei 558 und 537 cm^{-1} im Raman- Spektrum und bei 530 und 520 cm^{-1} im IR- Spektrum.

Tab.V.4.1. Zuordnung der Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) in
trans- $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zuordnung	IR	RE
v(NH)	3260m	3270vw,b
	3215vw	3230vw
	3120vw	
v(CH)	2970m	2970st
	2932vw	2933st
		2925m,sh
	2890vw	2875m
d(NH ₂)	1581m	1593w
	1573m	
d(CH)	1463w	
	1452w	1454m
	1381w	
	1354w	1362w

Fortsetzung Tab. V. 4. 1.

Zuordnung	IR	RE
$w(\text{NH}_2)$		1237m
	1200vw	1203m
$v_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	1110vw, sh	
	1096vst	1104w
	1075vst	1060vw
$v(\text{CN})$	1040 m, sh	1040vw, sh
$v_s(\text{SO}_3)$	1012 st	1016vst
	973vst	973vst
$r(\text{CH}_2)$	880w	891w
$r(\text{NH}_2)$	720w	710w
$d_s(\text{SO}_3)$	659m	670w
	638st	636w
$d_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	530m	558st
	520m	537sh
$v(\text{PdN}) ?$	400vw, b	437w
$v_s(\text{Pd- S})$	300m, b	280vst
	250m	
$d(\text{PdN}_2)$		188w
$d(\text{Gerüst})$		79m
		49w

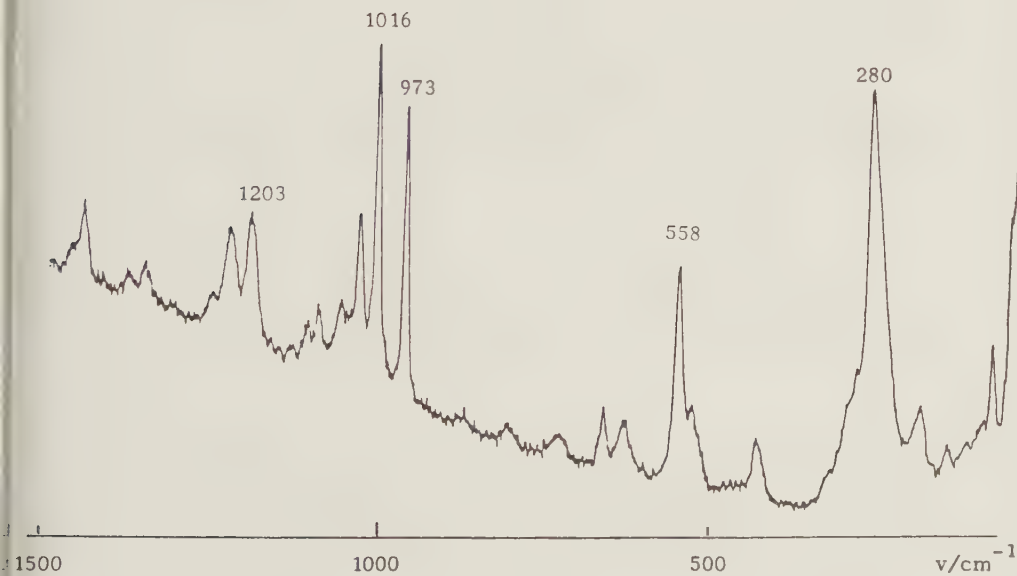
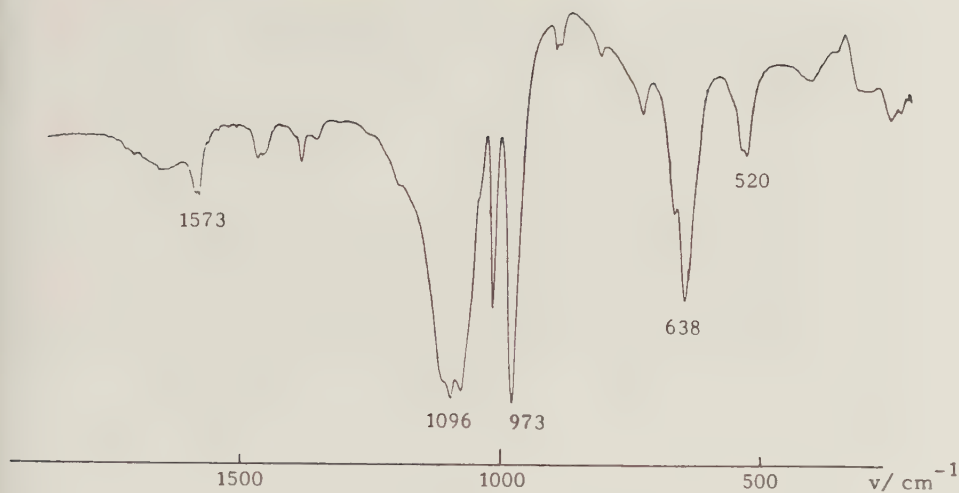
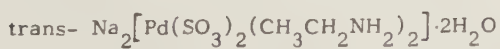


Abb.V.4.1. IR- und Raman- Spektren des



Disulfitokomplexe des Palladium(II) mit zweizähligen

N- Liganden

Allgemeines

Eine Vielzahl von mehrzähligen Amin- Liganden koordiniert an Palladium (1). Amin- Liganden sind an Pd(II) und Pt(II) durch Abgabe eines freien Elektronenpaares eines sp^3 - Hybridorbitals des Stickstoffs an ein leeres Orbital des Metallatoms gebunden. Die Möglichkeit einer π - Rückbindung ist nicht gegeben, die Pd- bzw. Pt- N- Bindung ist eine reine σ - Bindung. Amine liegen sehr tief sowohl in trans- Effekt-, wie auch in trans- Einfluß- Reihen, im Gegensatz zu Phosphanen und Arsanen. In der spektrochemischen Reihe liegen Amine jedoch hoch. Aromatische, heterocyclische Liganden, wie Pyridin, Bipyridyl (bipy) und 1,10-Phenanthrolin (1,10-phen) bilden Komplexe mit Pt(II) und Pd(II), die den Amin- Komplexen sehr ähnlich sind. In diesem Fall haben die Liganden π - Elektronensysteme und so ist zusätzlich zum σ - Anteil auch ein π - Anteil in der N- Pd-Bindung möglich. Das führt zu Bindungseigenschaften der Liganden, wie man sie von tertiären Phosphin- Liganden kennt.

Die meisten Komplexe sind planar, es sei denn, sterische Effekte bewirkten eine Abweichung von der Planarität, wie beim 2,9- Dimethyl-1,10-phenanthrolin (108, 109) oder Dipyrromethen (110).

Normalerweise wird bei der Reaktion von Ethylendiamin (en) mit $[PtCl_4]^{2-}$ oder $[PdCl_4]^{2-}$ erst ein Cl- Ligand durch das eine Ende des zweizähligen Liganden in einem langsamen, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt substituiert und erst in

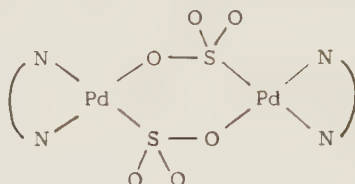
einem zweiten, schnelleren Schritt der zweite Cl - Substituent ersetzt (111, 112). Der Reaktionsmechanismus ist ähnlich wie bei einzähnigen Amin- Liganden. Bipyridyl reagiert mit $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ auf diese Art, obwohl die Geschwindigkeit 33 mal geringer ist als für Ethylendiamin, was auf die sterische Hinderung im Zwischenprodukt zurückzuführen ist (113). Phenanthrolin wiederum ist ein so starrer Ligand, daß er anscheinend nach einem anderen Mechanismus mit $[\text{MCl}_4]^{2-}$ reagiert, ohne einzählige Zwischenstufe (113).

VI. 1,10- Phenanthrolin- Derivate

VI.1. Synthese und Stabilität

Über Synthese und IR- Spektren einiger 1,10- Phenanthrolin- Derivate von Palladium- Sulfito- Komplexen berichten R. Eskenazi et al (37). In dieser Arbeit wurden nun diese Ergebnisse um die Raman- Spektren erweitert und eine Basis für die Untersuchung von Ethylendiamin- Komplexen geschaffen.

Es wurden die Komplexverbindungen $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2 \text{ phen}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Pd}(\text{SO}_3)\text{phen}]_2$ synthetisiert. Im ersten Komplex ist der Sulfit- Ligand einzahlig über Schwefel gebunden. Bei $[\text{Pd}(\text{SO}_3)\text{phen}]_2$ scheint es sich um einen Zweikernkomplex von der Art

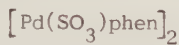


zu handeln, da die Lage der S- O- Valenzschwingungen und die geringe Löslichkeit der Verbindung darauf hindeuten.

Der Komplex $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2 \text{ phen}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ läßt sich durch Erhitzen in wäßriger Lösung in $[\text{Pd}(\text{SO}_3)\text{phen}]_2$ überführen. Beide Komplexe können ausgehend von Tetrasulfitopalladaten synthetisiert werden. Dabei sind Temperatur und pH- Wert sehr genau zu kontrollieren, weil in Abhängigkeit davon das Ausmaß der Hydrolyse Einfluß auf die Reaktionsprodukte hat. Die gleichen Autoren (37) diskutieren für die Lösungen von Disulfitopalladaten(II), wie $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2]$ und $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2]$ und von Tetrasulfitopalladaten(II) das Vorhandensein von zwei Hydrolysespezies:



VI.2. Schwingungsspektren von $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)\text{phen}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und



Die Zuordnung der Frequenzen in den IR- und Raman- Spektren der beiden 1,10- Phenanthrolin- Sulfitopalladate(II) ist in Tab.VI.2.1. zusammengefaßt, die Spektren sind in Abb.VI.2.1. und Abb.VI.2.2. zu finden. Um für den Bereich der Pd- N- Valenzschwingung Aussagen machen zu können, wurde die Verbindung $[\text{PdCl}_2\text{phen}]$ synthetisiert und die Bande bei 436 cm^{-1} im Raman-, bzw. 434 cm^{-1} im IR- Spektrum der Pd- N- Streckschwingung zugeschrieben. In den Disulfito- Komplexen ist diese Bande sehr gering nach tieferen Wellenzahlen verschoben.

Tab.VI.2.1. Sulfit- Schwingungen und Metall- Ligand- Schwingungen in den Phenanthrolin- Sulfitokomplexen(cm^{-1})

Zuordnung	$\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{phen}]\cdot\text{H}_2\text{O}$		$[\text{Pd}(\text{SO}_3)\text{phen}]_2$	
	IR	RE	IR	RE
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	1108vst	1152w	1178vst	
	1089vst		1070vst	1078vst
	1011 st	1016st		1052vst
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	962vst	956m	940vst	
			878m	876m
$\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	657m	657m	652vw	
	625m	610w	644st	640m
$\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	530 m	560w	570m	570m
			510m	564m
$\nu(\text{Pd- N})$	429 w'	430vst	432m	434vst

Fortsetzung Tab. VI. 2. 1.

Zuordnung	IR	RE	IR	RE
$r(\text{SO}_3)$	320w	319w	320w	318m
$\nu(\text{Pd}-\text{O})$				310m
$\nu(\text{Pd}-\text{S})$	290w	292m	278w	274vst
		230w	260w	
$d(\text{PdN}_2)$		183m		213vst

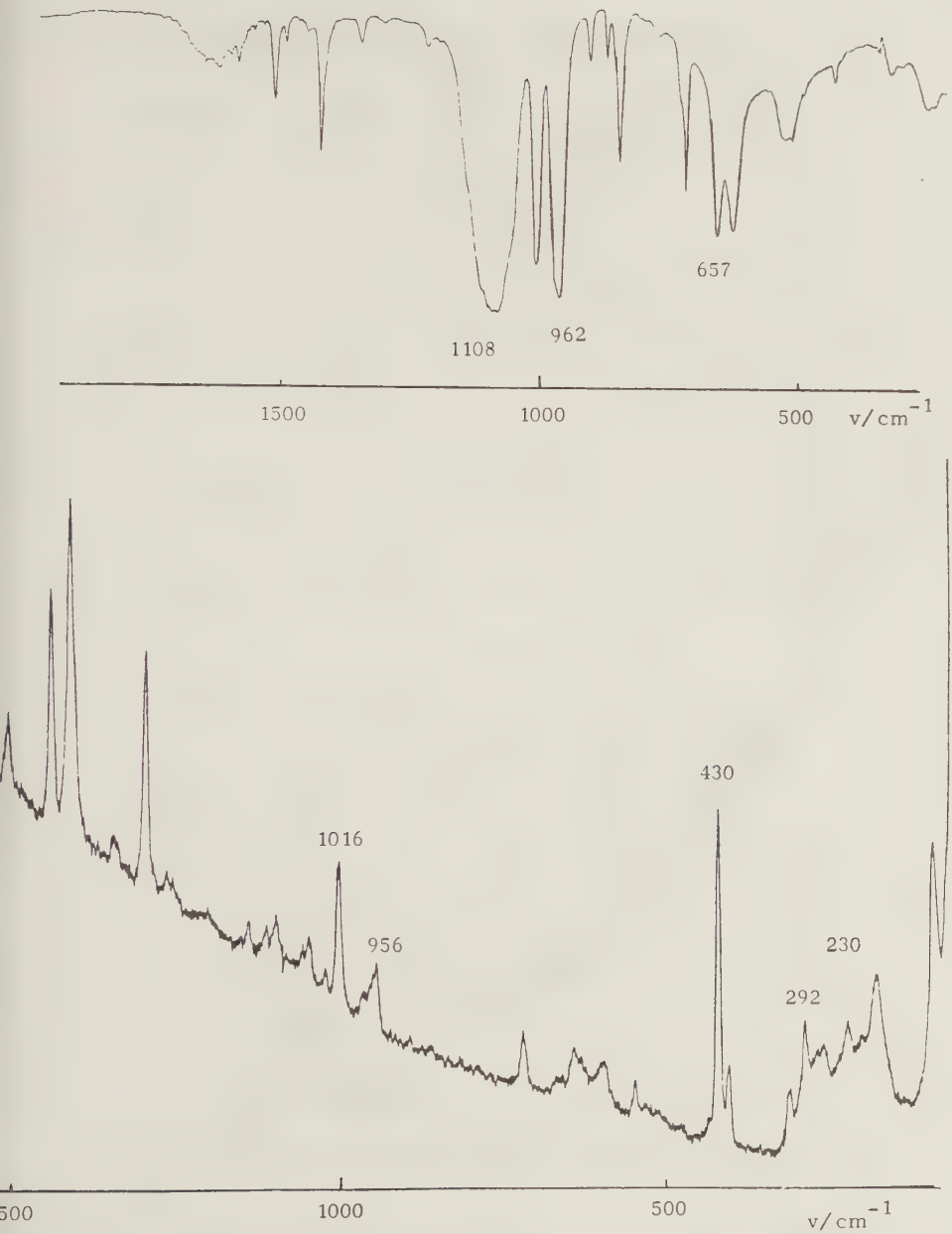


Abb.VI.2.1. IR- und Raman-Spektrum von $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{phen}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

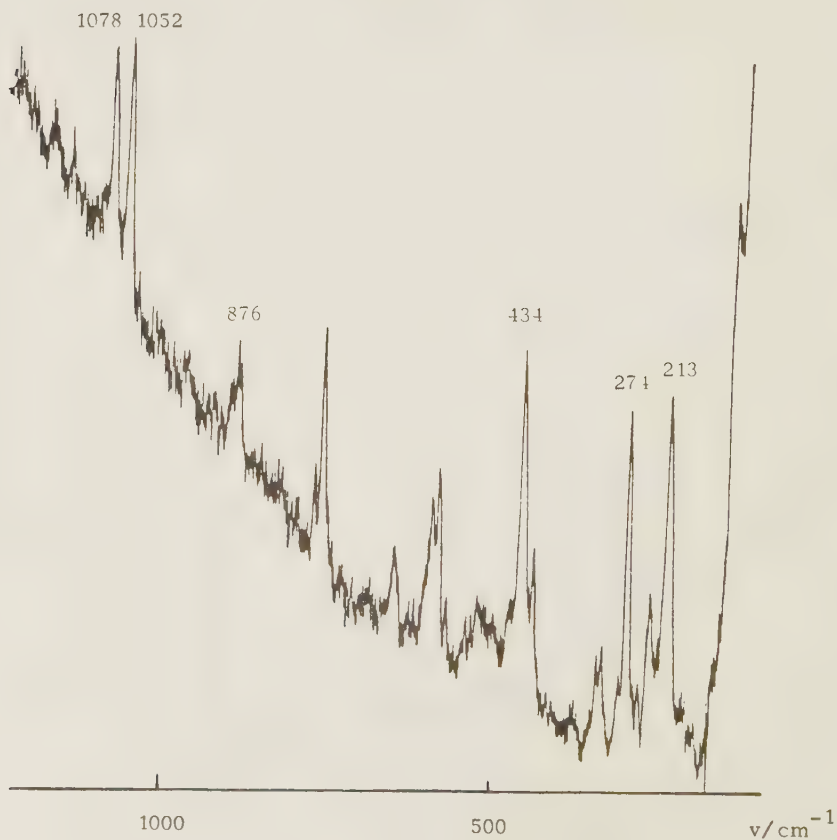
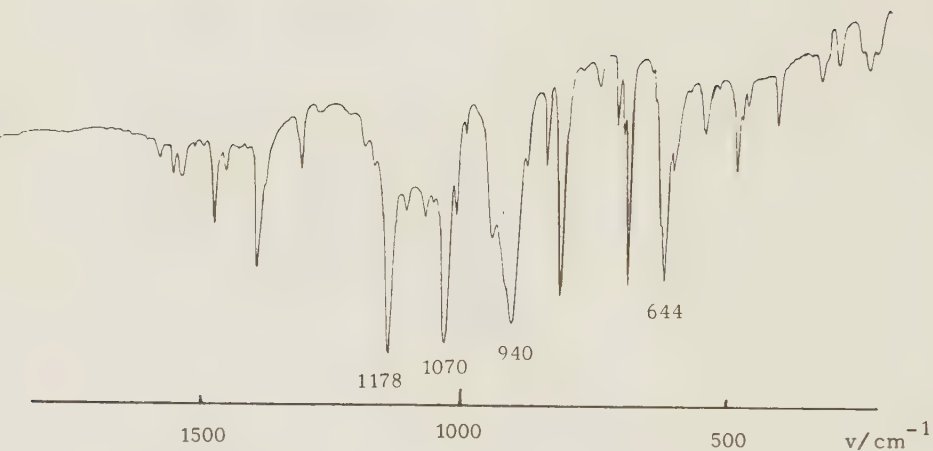


Abb.VII.2.2. IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Pd}(\text{SO}_3)\text{phen}]_2$

VII. Ethylendiamindisulfitopalladate(II)

VII.1. Synthese, Stabilität und thermisches Verhalten

Zusammen mit anderen Sulfito- Komplexen des Palladium(II) wurde die Verbindung $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ von Earwicker(36) erwähnt, aber nicht näher charakterisiert. Über analoge Platin(II)- Komplexe berichtete Gurin(14). Thiosulfato- Komplexe des Pd(II) mit Ethylendiamin wurden schon eingehend untersucht (13,40). Schwingungsspektrometrische Untersuchungen an $[\text{Pden}_2][\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{en}]$ unternahm Gabelica (38); eine Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung wurde durchgeführt (114).

In Anlehnung an diese Arbeiten wurden nun einige Komplexverbindungen vom Typ $\text{M}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ synthetisiert, mit $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, 1/2 \text{Ba}$. Es gelang auch die Struktur des $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ durch Röntgenstrukturanalyse aufzuklären.

Sämtliche Komplexe konnten aus Disulfitopalladaten(II) durch Umsetzen mit der stöchiometrischen Menge Ethylendiamin dargestellt werden. Die Synthese gelang ebenfalls ausgehend von Tetrasulfitopalladaten(II). Die von Earwicker (36) beschriebene Methode wurde auch angewandt: aus cis- Diammin-disulfitopalladaten(II) verdrängt Ethylendiamin die NH_3 - Liganden; das deutet auf eine hohe Beweglichkeit der Liganden in trans-Position zum SO_3 - Liganden (trans- Effekt von SO_3 -Liganden). In dieser Arbeit wurde ebenfalls trans- $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit en umgesetzt; das Reaktionsprodukt war wiederum $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, auch wenn man zunächst eine Verbindung $[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{NH}_3\text{en}]$ erwarten sollte.

Die cis- trans- Isomerisierung der Diammindisulfitopalladate (II) in wäßriger Lösung wurde bereits von Haegler (9) untersucht, und aufgrund dieser Beobachtungen kann man sagen, daß wahrscheinlich der im Gleichgewicht vorliegende cis- konfigurierte Komplex die Reaktion mit en eingeht. Es gelang nicht, Ethylendiamindisulfitopalladate(II) durch Umsetzen von $[\text{Pden}_2]\text{Cl}_2$ mit M_2SO_3 (M = Na, K) zu erhalten, wie für analoge Thio-sulfato- Komplexe beschrieben (13). Es wurde hier ebenfalls versucht, einen Komplex $[\text{Pd}(\text{SO}_3)\text{en}]_2$ zu synthetisieren, ähnlich dem $[\text{Pd}(\text{SO}_3)\text{phen}]_2$. Im Falle des Phenanthrolin- Komplexes gelang die Darstellung aus Phenanthrolindisulfitopalladat durch zweistündiges Erhitzen in Wasser. Ethylendiamindisulfitopalladat(II) hingegen erwies sich in wäßriger Lösung als sehr stabil, auch bei höherer Temperatur. Längeres Erhitzen bei 373 K in H_2O und anschließendes Einengen der Lösung führte zu einkristallinem Ausgangsmaterial.

Von sämtlichen Vertretern der Verbindungsklasse wurden Thermoanalysen vorgenommen. Der Austritt von Wasser fand im Bereich von 363 K (für die Na- Verbindung) bis 400 K (im Falle des Ba- Komplexes) statt. Die Zersetzung der Komplexe setzte bei ca. 400 K ein und war bei 615 K abgeschlossen: es wurde ein Mol SO_2 und ein Mol Ethylendiamin pro Mol Substanz freigesetzt. Anhand von Guinier- Aufnahmen und IR- Spektren konnte man die Zersetzungsprodukte als Alkalisulfate (bzw. BaSO_4) und metallisches Palladium identifizieren.

VII.2. Schwingungsspektren von $[\text{PdCl}_2\text{en}]$ und $[\text{Pden}_2]\text{Cl}_2$

Als Vergleichsmaterial für die Ethylendiamin- disulfitopalladate(II) wurden die Komplexverbindungen $[\text{PdCl}_2\text{en}]$ und $[\text{Pden}_2]\text{Cl}_2$ synthetisiert und IR- und Raman- spektrometrisch untersucht.

Die vollständige Zuordnung in Schwingungsspektren von Metallkomplexen mit Chelat- Liganden ist nicht einfach, viele Banden überlappen im Bereich niedriger Wellenzahlen.

Die ersten ausführlichen IR- spektrometrischen Studien von $[\text{Pden}_2]\text{Cl}_2$ und $[\text{PdCl}_2\text{en}]$ findet man bei Powell und Sheppard (115). Die Untersuchungen wurden weitergeführt von Berg und Rasmussen, die eine vollständige Zuordnung der Banden in den IR- und Raman- Spektren bis in den Bereich der Gitterschwingungen vornahmen (116,117). Omura et al führten für $[\text{Pden}_2]^{2+}$ die Normalkoordinatenanalyse durch (118), unter Annahme von C_{2h} - Symmetrie. Im Bereich $600-200\text{ cm}^{-1}$ wurden fünf Banden gefunden; die Pd- N- Valenzschwingungen liegen bei 518 und 470 cm^{-1} . In Tab.VII.2.1. und Tab.VII.2.2. sind eigene Ergebnisse und Literaturwerte aus IR- und Raman- Spektren zusammengefaßt. Abb.VII.2.1. - Abb.VII.2.3. zeigen die IR- und Raman- Spektren der beiden Ethylendiamin- Komplexe.

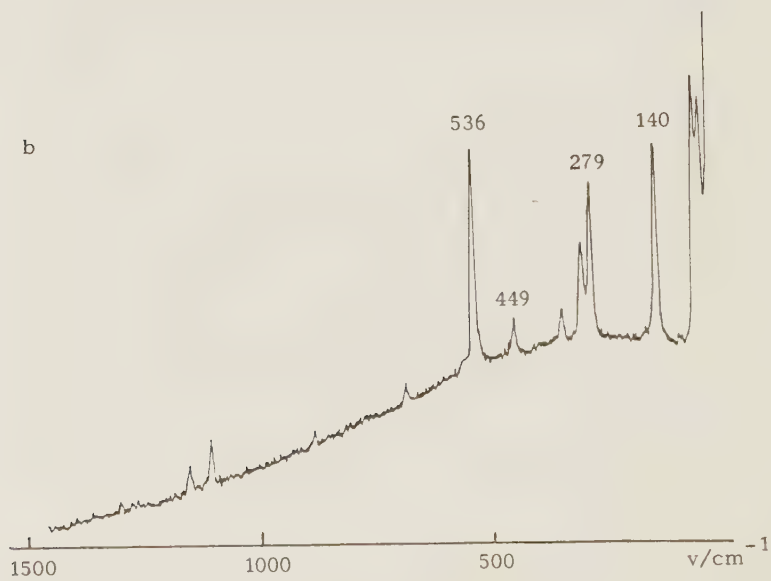
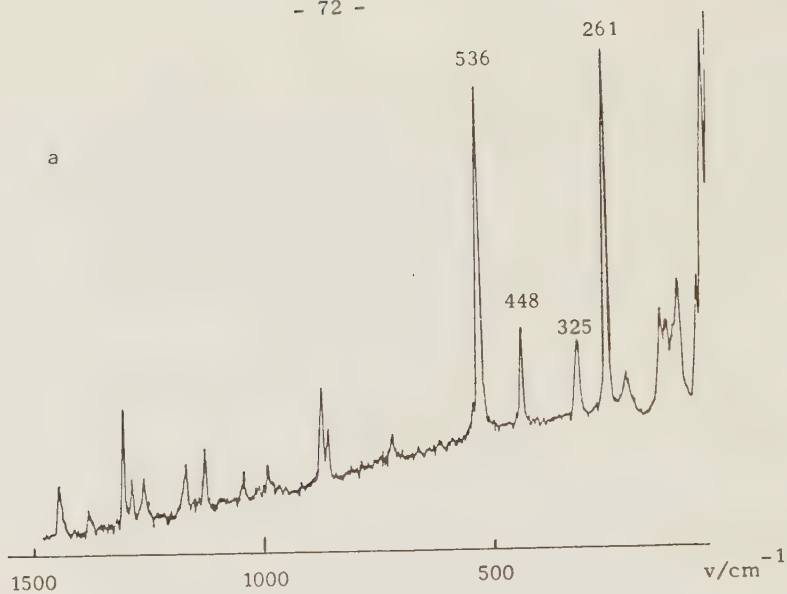


Abb. VII.2.1. Raman- Spektren von $[\text{Pd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ (a) und $[\text{PdCl}_2\text{en}]$ (b)

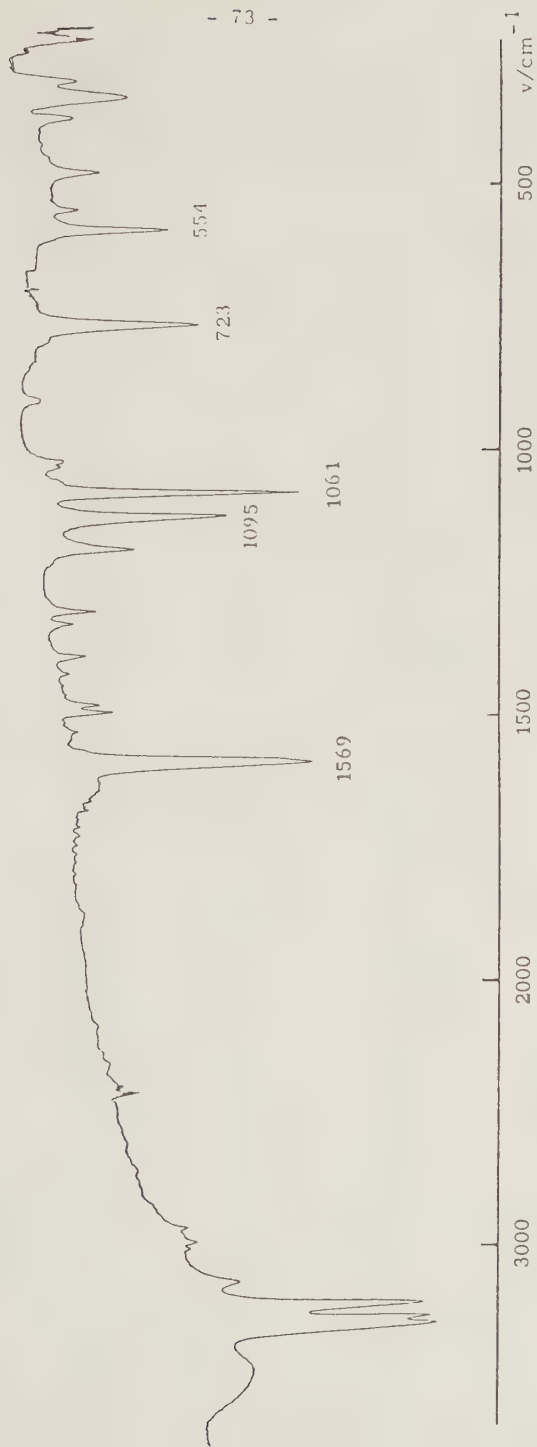


Abb. VII.2.2. IR- Spektrum von [PdCl₂]en]

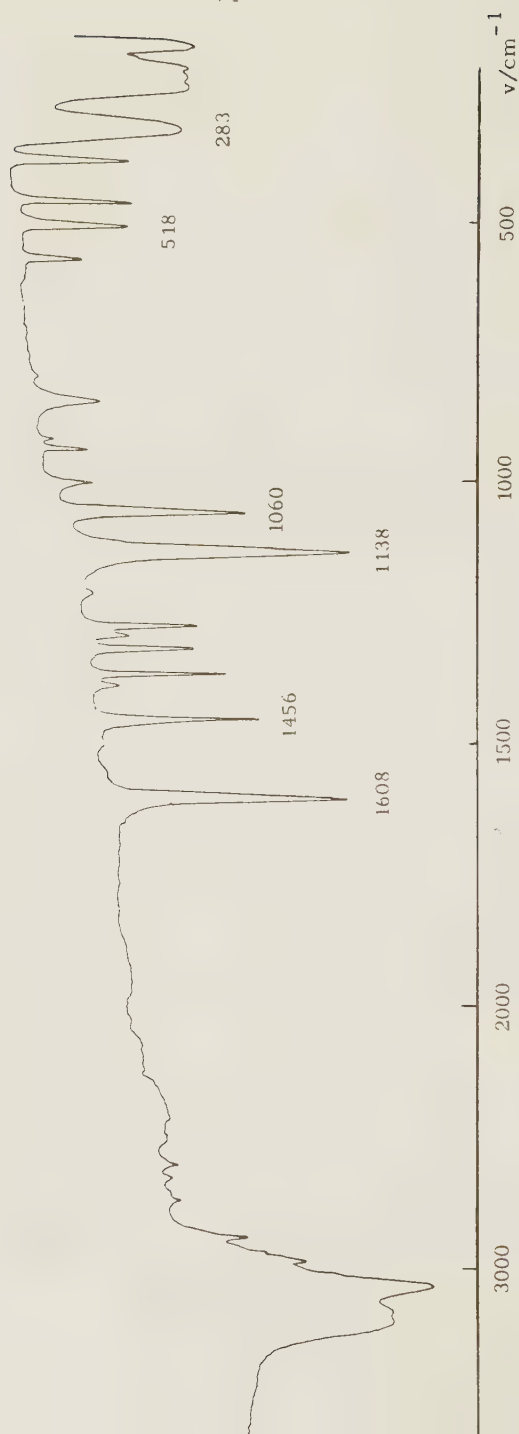


Abb. VII. 2. 3. IR- Spektrum von $[\text{Pd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$

Tab.VII.2.1. Zuordnung der Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) in
den Festkörperschwingungsspektren von
[PdCl₂en]

Zuordnung	IR (118)	RE (118)	IR	RE
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3275vst 3200vst		3296vst 3218st	3217vw
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3095w			
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$			2980w 2960w	2978w 2960w
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2946w 2921vw 2889w		2900vw	2899w
$\delta(\text{NH}_2)$	1563vst	1562w	1569vst	1563m
$\delta(\text{CH}_2)$	1467w	1471vw	1470w 1456w	1476vw
$\omega(\text{CH}_2)$	1394w		1398vw	
$\tau(\text{CH}_2)$	1300w	1305w	1304w	
$\omega(\text{NH}_2)$	1277w		1280w	
$\nu(\text{CN})$	1160m	1157w	1167m	
$\tau(\text{NH}_2)$	1095st	1110m	1102st	1111m
$\nu(\text{CN})$	1061st		1060vst	
$\nu(\text{CC})$	992w		998w	
$\rho(\text{CH}_2)$	876sh	884w	884w	886w
$\rho(\text{NH}_2)$	723 st	686vw	723st	688w
$\delta(\text{Ring})$	554st	562vw	544m	
$\nu(\text{Pd}-\text{N})$	516m 445m	534vst 448m	520m 450m	536vst 449m

Fortsetzung Tab.VII.2.1.

Zuordnung	IR	RE	IR	RE
v(Pd- Cl)	343st	344m	343m	344m
	272st	277vst	307w	279vst
d(PdN ₂)		300st	348w	300st
	195m			
d(PdCl ₂)	239m			239w
Gitter-	151sh			
schwing.	141st,b	138vst		140vst
	81w,b			
		54m		56 st
		39w		43w

Tab.VII.2.2. Zuordnung der Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) in
den Festkörperschwingungsspektren von
[Pden₂]Cl₂

Zuordnung	IR (117)	RE (117)	IR	RE
v _{as} (NH ₂)			3200m	
	3170vst		3160m	
v _s (NH ₂)	3065vst	3073st	3061st	3076w
v _{as} (CH ₂)	2970m	2970m	2975w	2971w
	2947m	2936st	2940vw	2940w
v _s (CH ₂)	2934w			2937w
	2879m	2880st	2880w	2883w
d(NH ₂)	1602sh			
	1596vst	1595vw	1608vst	
d(CH ₂)	1463sh	1459m	1456vst	1461w
	1455vst			

Fortsetzung Tab.VII.2.2.

Zuordnung	IR	RE	IR	RE
w(CH ₂)	1392m		1390vw	
	1365st		1370st	
t(CH ₂)	1318st	1318m	1320m	1318m
	1292m	1299w	1295w	1301w
w(NH ₂)	1272st	1275w	1276m	1277w
v(CN)	1209w		1212vw	
t(NH ₂)	1126st	1145w	1138vst	1146w
	1118vw			
v(CN)	1055vst		1060vst	1060vw
v(CC)	998w		1000w	1005vw
r(CH ₂)	894m	886m	898m	882w
	878w	873w		874w
r(NH ₂)	791m	726vw	805m	729w
	749w		760vw	
d(Ring)	574st		580m	
v(Pd- N)	509st	536vst	518st	536vst
	463st	447m	470st	448m
d(PdN ₂)	373m	324w	370m	325m
	286vst	259st	283vst	261vst
Gitterschw.	182sh	183w		
	173st,b		173m	
	149st	138w	148m	140m
	128st		128m	
	102w		102w	
	78m,b	98w	78m	100w
		59w		59m
				43st

Die Pd- N- Streckschwingungen liegen in den IR- und Raman- Spektren im Bereich $445- 536 \text{ cm}^{-1}$, wobei die symmetrische Schwingung bei höheren Wellenzahlen liegt und in den Raman- Spektren mit höherer Intensität erscheint. Die Lage dieser Schwingung wird durch den trans- ständigen Liganden stark beeinflusst: in den Ethylendiamin- disulfito- Komplexen findet man die symmetrische Pd- N- Valenzschwingung knapp unterhalb 500 cm^{-1} , die asymmetrische um etwa 70 cm^{-1} tiefer. Im Bereich oberhalb 300 cm^{-1} liegen die Deformationen N-Pd-N.

VII.3. Spektrendiskussion für $M_2[Pd(SO_3)_2en] \cdot xH_2O$ mit

M = Na, K, Rb, Cs und $1/2Ba$; x = 2 und 4

Von $Na_2[Pd(SO_3)_2en] \cdot 4H_2O$ liegt die Kristallstruktur vor: die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe Pnma mit $z = 4$.

Im Anion $[Pd(SO_3)_2en]^{2-}$ ist Palladium quadratisch- planar von zwei N- Atomen des zweizähligen Liganden en und zwei cis- ständigen S- Atomen der einzähligen gebundenen Sulfit- Liganden umgeben. In den Abb.VII.3.1. und Abb.VII.3.2. sind IR- und Raman- Spektren von $Na_2[Pd(SO_3)_2en] \cdot 4H_2O$ abgebildet.

VII.3.a. Schwingungen des Ethylendiamins und des Wassers

in cis- Ethylendiamindisulfitopalladaten(II)

Die Daten sämtlicher IR- und Raman- Spektren sind in den Tab.VII.3.1.- VII.3.4. zusammengefaßt. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit Schwingungsspektren der verwandten Verbindungen $[PdCl_2en]$ (115- 117) und des Thiosulfato- Komplexes $[Pden_2][Pd(S_2O_3)_2en]$ (38).

Im IR- und Raman- Spektrum sind die Valenzschwingungen $\nu(\text{OH})$ des Kristallwassers und $\nu(\text{NH})$ des komplexgebundenen Ethylendiamins deutlich voneinander abgesetzt. Die Schwingungen des H_2O sind allerdings sehr schwach und nur bei größerer Verstärkung im Raman- Spektrum zu sehen; sie liegen oberhalb 3400 cm^{-1} . Die asymmetrischen NH_2 - Valenzschwingungen liegen im Bereich $3340\text{--}3290\text{ cm}^{-1}$; etwas tiefer liegen die symmetrischen NH_2 - Valenzschwingungen: $3268\text{--}3104\text{ cm}^{-1}$.

Charakteristisch für den Ethylendiamin- Liganden sind die beobachteten NH_2 - Deformationen im Bereich $1608\text{--}1557\text{ cm}^{-1}$, NH_2 - wagging- Schwingungen zwischen $1294\text{--}1285\text{ cm}^{-1}$ und die tiefliegenden NH_2 - rocking- Moden in einem relativ weiten Bereich von $790\text{--}720\text{ cm}^{-1}$. Der N- C- Valenzschwingungsbereich wird durch die Koordination des Liganden über N nicht merklich beeinflusst. In der Literatur wird für N- C- Valenzschwingungen der Bereich $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ angegeben. Für Ethylendiamindisulfitopalladate(II) konnte man die symmetrischen und asymmetrischen N- C- Valenzschwingungen bei $1020\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$ lokalisieren.

Wie bereits von Powell und Sheppard (115) beobachtet, erscheinen die CH_2 - Valenzschwingungen in den IR- Spektren relativ schwach und sind oft schwierig zu finden. Die symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der CH_2 - Gruppen liegen im Bereich $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$, in den IR- Spektren schwach, in den Raman- Spektren als mittelstarke Banden.

Die CH_2 - Deformationsschwingungen des Liganden wurden in den Bereichen $1470\text{--}1451\text{ cm}^{-1}$ (Deformation), $1400\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$ (wagging), $1338\text{--}1278\text{ cm}^{-1}$ (twisting) und $890\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ (rocking) zugeordnet.

Im Bereich $512-421\text{ cm}^{-1}$ liegen die symmetrischen und asymmetrischen Pd- N- Streckschwingungen; die ersteren erscheinen in den Raman- Spektren als stärkste Banden. Sie sind im Vergleich zu dem entsprechenden cis- Dichloroethyldiamin-Komplex nach tieferen Wellenzahlen verschoben, was wegen des starken trans- Einflusses des Sulfitliganden verständlich ist.

Die N- Pd- N- Deformationen liegen bei Frequenzen um 340 cm^{-1} und tiefer. N- Pd- S- Deformationsschwingungen, sowie Gitterschwingungen mit Beteiligung der Kationen sind zum Teil im Bereich der Gerüst- und Deformationsschwingungen unterhalb 250 cm^{-1} zu erwarten.

Die C- C- Valenzschwingung ist schwierig zu lokalisieren, weil der Bereich zwischen 1000 und 880 cm^{-1} , wo diese Schwingung zu erwarten wäre (992 cm^{-1} für $[\text{PdCl}_2\text{en}]$ (118)), von den Valenzschwingungen der Sulfit- Gruppe beherrscht wird.

VII.3.b. Schwingungen der Sulfit- Gruppen

In Tab.VII.3.4. sind die Schwingungsfrequenzen der Sulfit- Gruppen in den Festkörperschwingungsspektren der Ethyldiamindisulfitopalladate zusammengestellt.

Die S- Koordination des Sulfit- Liganden äußert sich in relativ hohen Frequenzen der asymmetrischen ($1100-1058\text{ cm}^{-1}$) und symmetrischen Valenzschwingungen $\nu_s(\text{S-O})$ ($1010-949\text{ cm}^{-1}$). Erwartungsgemäß tritt die symmetrische Valenzschwingung in den Raman- Spektren mit hoher, die asymmetrische mit geringer Intensität auf. Die symmetrischen und asymmetrischen Deformationen der SO_3 - Gruppen wurden den Bereichen

660- 615 cm^{-1} , bzw. 556- 534 cm^{-1} zugeordnet. Schwache IR- und Raman- Banden um 320- 288 cm^{-1} sind den SO_3^- rocking- Schwingungen zuzuordnen. Mit höheren Intensitäten, besonders in den Raman- Spektren, erscheinen die Pd-S- Valenzschwingungen bei Frequenzen von 255- 235 cm^{-1} .

VII.4. Schwingungsspektren des $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{en}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Im Zusammenhang mit Ethylendiamin- Komplexen des Palladiums interessierten analoge Platin(II)- Komplexe. Es gelang die Verbindung $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{en}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu synthetisieren, und zwar ausgehend von $\text{K}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{K}_3[\text{Pt}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]$, durch Umsetzen mit der stöchiometrischen Menge Ethylendiamin. Die Ähnlichkeit der Festkörperschwingungsspektren mit denjenigen der Palladium(II)- Komplexe ist auffallend; das entstandene Produkt enthält ein Anion, das zwei einzähnig über S an Pd gebundene Sulfit- Liganden und den zweizähnig koordinierten en- Liganden enthält. In Abb.VII.4.1. sind die IR- und Raman- Spektren dargestellt, in Tab.VII.4.1. findet man die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen.

Tab. VII. 3. 1. Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des Pden- fragments
in cis- $\text{M}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}; x = 2, 4$)

Zuordnung	$\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	IR	RE	IR	RE
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3310vw 3300vw	3255w	3348vw	3328vw
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3260w, sh 3226sh 3160w 3130w	3265w 3169w 3137w	3240vw 3104vw	3228vw 3109vw
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2) +$ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2970w 2930w 2888w	2973m 2944m 2890w	2989vw 2960vw 2940vw	2990w 2963m 2953st 2901m
$\text{d}(\text{NH}_2)$	1600w 1590sh		1570w	
$\text{d}(\text{CH}_2)$	1457m	1456m	1470vw 1451vw	1463w
$\text{w}(\text{CH}_2)$	1390w 1360vw		1400vw 1370vw	
$\text{t}(\text{CH}_2)$	1310w 1280w	1315m 1280w	1325vw 1286vw	1329w 1294vw
$\text{w}(\text{NH}_2)$	1102w, sh	1137w		1135m
$\nu(\text{CN})$	1050w, sh	1040vw		
$\text{r}(\text{CH}_2)$	886sh 880w	880w	885vw	
$\text{r}(\text{NH}_2)$	720sh		745w	
$\text{d}(\text{ring})$	590vw			
$\nu_{\text{s}}(\text{Pd-N})$	480w	492vst	502m	503vst
$\nu_{\text{as}}(\text{Pd-N})$	422vw	423st	425w	430st
$\text{d}(\text{PdN}_2)$	340w	345w	335vw	343m

Tab. VII.3.2. Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des Pden- Fragments
in $\text{cis- M}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$)

Zuordnung	$\text{Rb}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{Cs}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	IR	RE	IR	RE
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3340w 3290w			3338w
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3210w 3120w		3225w 3140w	3170vw
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2) +$ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2998vw 2940vw 2885vw	2968w 2951w		2988w 2963w, b 2899w
$\text{d}(\text{NH}_2)$	1575m		1556vw	
$\text{d}(\text{CH}_2)$	1460w	1460w	1453w, sh	1466w
$\text{w}(\text{CH}_2)$	1398vw 1367vw, b	1400vw 1369w		
$\text{t}(\text{CH}_2)$	1338vw 1284vw	1327m 1285w	1320vw 1280w	1325vw 1280vw
$\text{w}(\text{NH}_2)$		1132w	1136vw	1125w, sh
	1110w, sh	1112m		
$\nu(\text{CN})$	1058vst	1058w		
$\text{r}(\text{CH}_2)$	883vw		884w	
$\text{r}(\text{NH}_2)$	756w			
$\text{d}(\text{ Ring})$	n.o.			
$\nu_{\text{s}}(\text{Pd- N})$	500m	495vst	512m	504vst
$\nu_{\text{as}}(\text{Pd- N})$	422w	428st	430w	432st
$\text{d}(\text{PdN}_2)$	338w	338w	340w	344m

Tab.VII.3.3. Zuordnung der Schwingungsfrequenzen (cm^{-1})
des Pden- Fragments in $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zuordnung	$\text{Ba}[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	IR	RE
$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$	3338w	3320w
$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$	3268w	
	3215m	
	3140w	
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2) +$ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2850vw	2950vw
$\text{d}(\text{NH}_2)$	1590w	
	1557vw	
$\text{d}(\text{CH}_2)$	1470vw	1466w
	1454w	
$\text{w}(\text{CH}_2)$	1390vw	
	1365w	
$\text{t}(\text{CH}_2)$	1325vw	1328w
	1278vw	1282w
$\text{w}(\text{NH}_2)$	1180w,b	1108w
$\nu(\text{CN})$	1032w	
$\text{r}(\text{CH}_2)$	890vw	
	880vw	
$\text{r}(\text{NH}_2)$	790w,b	
	756w	
$\nu_{\text{s}}(\text{Pd}-\text{N})$	513m	501vst
$\nu_{\text{as}}(\text{Pd}-\text{N})$	430w	434m
$\text{d}(\text{PdN}_2)$		338m

Tab. VII. 3. 4. Zuordnung der IR- und Raman- Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des $\text{Pd}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ Fragments in Ethylen diamindsulfitolalaten(II)

Zuordnung	$\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2^{\text{en}}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2^{\text{en}}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Rb}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2^{\text{en}}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cs}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2^{\text{en}}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2^{\text{en}}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					
	IR	IR	IR	IR	IR					
	RE	RE	RE	RE	RE					
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	1080vst	1080m	1082vst	1097w	1098st	1066m	1084vst	1068m	1100w	
	1061vst	1060st	1060vst		1083st		1060vst	1060m	1060vst	1068vw
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	1010vst	1003vst	1003vst	997vst	1001vst	992vst	1001vst	988vst	996st	100vst
	965vst	959st	968vst	953vst	961vst	954vst	957vst	954vst	949vst	949st
$\text{d}_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	653m	652m	661m		660m	656st	660m	657st	660m	663w
	638m	631m	625m	612w			630m	634w	641st	631m
$\text{d}_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	512m	550w	554w	556m	550m	550m	553w	552m	551w	554vw
	524m	533vw								
$\text{r}(\text{SO}_3)$	300w	304m	292w	294m			288w	300w		
$\nu(\text{Pd-S})$	253vst	253vst	240vst	240vst	250vst	260w	255st	250vst	255st	250st, b
	233st	232vst	235w		225m	220w	236w, sh			

1
8
5
1

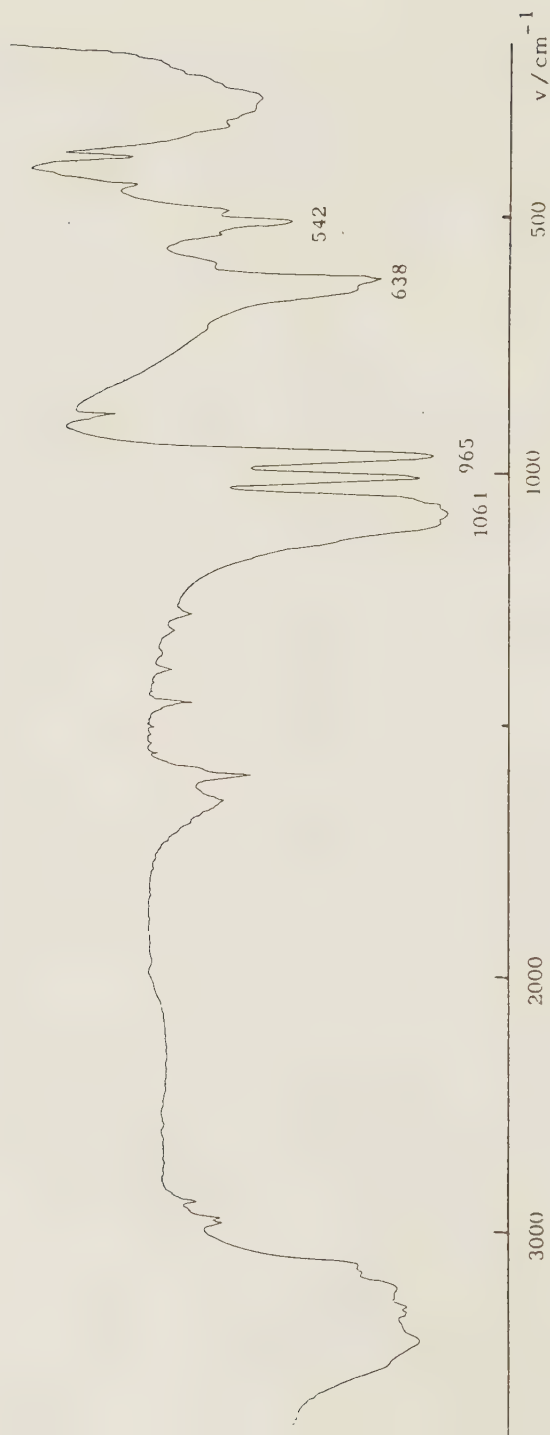


Abb. VII. 3. 1. IR-Spektrum von $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{en}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Abb. VII.3.2. Raman - Spektrum von $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{en}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tab.VII.4.1. Zuordnung der Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) in
den Festkörperschwingungsspektren von cis-
 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{en}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zuordnung	IR	RE
$\nu(\text{OH}_2)$	3460m	
	3420m	
	3320w	
$\nu(\text{NH}_2)$	3200vw, sh	
	3100w	
$\nu(\text{CH}_2)$	2960vw	
	2920vw	
	2858vw	
$\delta(\text{OH}_2)$	1690m	
	1650vw	
$\delta(\text{NH}_2)$	1584m	
$\delta(\text{CH}_2)$	1465w	1462m
	1400vw	
$w(\text{CH}_2)$	1370vw	
$t(\text{CH}_2)$	1330vw	1334m
	1296w	
$w(\text{NH}_2)$		1260m
		1204m
$\nu(\text{CN})$	1067st	1063m
$t(\text{NH}_2)$	1170vw	1160w
	1133vw, sh	
	1110w	
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	1070vst	1063w
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	1010 st	1000vst
	972 st	966w

Fortsetzung Tab.VII.4.1.

Zuordnung	IR	RE
$r(\text{CH}_2)$	890vw 790w	882w
$r(\text{NH}_2)$	740vw	
$d_s(\text{SO}_3)$	660w,sh 620st	
$d(\text{ Ring})$	570w	560m
$v_s(\text{Pt} - \text{N})$	541m	540vst
$d_{as}(\text{SO}_3)$	524m	
$v_{as}(\text{Pt} - \text{N})$	449w	450st
$r(\text{SO}_3)$	312vw	333w
$v(\text{Pt} - \text{S})$	245m	260w,b 247w,b

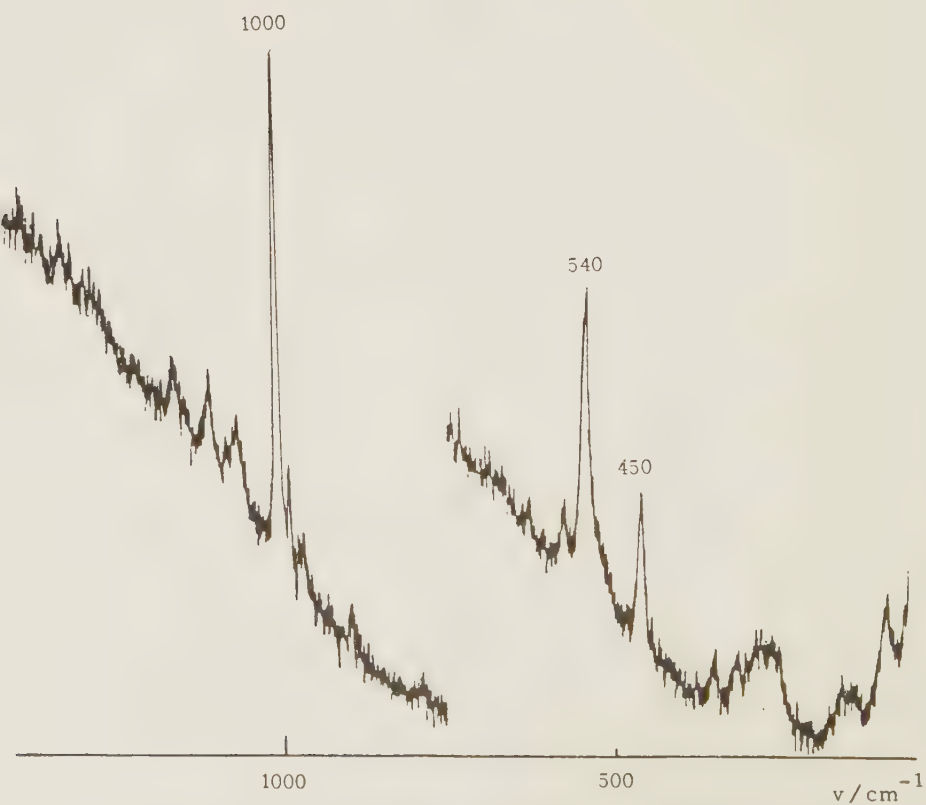
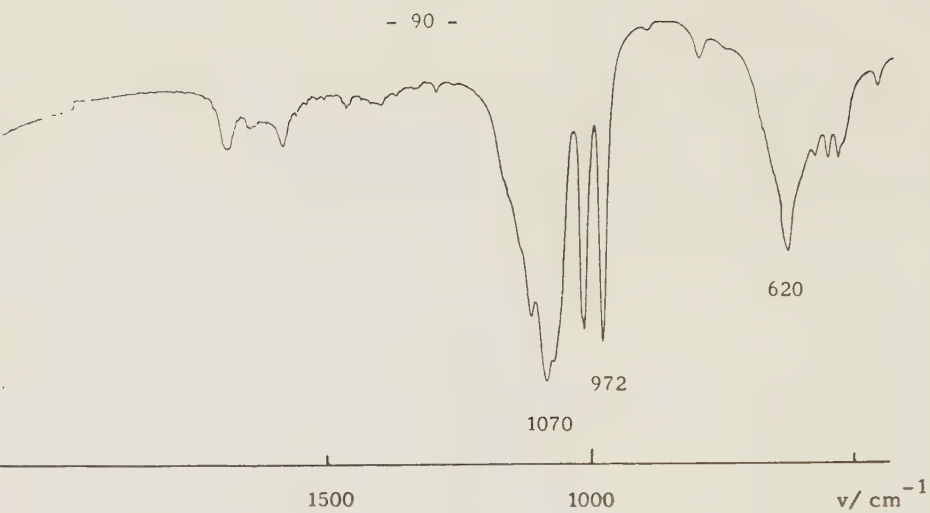


Abb. VII.4.1. IR- und Raman- Spektren von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

VII.5. Strukturbestimmung von $\text{cis- Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

VII.5.a. Filmtechniken und röntgenographische Charakterisierung

Um Gitterkonstanten und die Raumgruppe zu bestimmen, wurden Weißenberg- und Präzessions- Aufnahmen erstellt[§]. Aufgrund der Reflexionsbedingungen kommen die beiden orthorhombischen Raumgruppen Pnma und $\text{Pna}2_1$ in Frage, mit folgenden Gitterkonstanten:

$$a = 19,92 \cdot 10^2 \text{ pm}$$

$$b = 10,68 \cdot 10^2 \text{ pm}$$

$$c = 6,22 \cdot 10^2 \text{ pm}$$

Die Dichte wurde in einer Mischung von Tribrommethan ($D = 2,816 \text{ gcm}^{-3}$) und Benzol ($D = 0,88 \text{ gcm}^{-3}$) mittels Schwebemethode bestimmt. In Tab.VII.5.1. sind die wichtigsten Kristalldaten zusammengefaßt.

Tab.VII.5.1. Kristallographische Daten für $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Molmasse	M / gmol^{-1}	444,4
Raumgruppe		$\text{Pnma} - D_{2h}^{16}$
Gitterkonstanten	a / pm	623,6
	b / pm	1070,9
	c / pm	1989,8
Zellvolumen	$V / 10^6 \text{ pm}^3$	1328,8
Dichten	$D_{\text{exp.}} / \text{gcm}^{-3}$	2,09
	$D_{\text{rö.}} / \text{gcm}^{-3}$	2,22
Zahl der Formel-	Z	4
einheiten		

[§]Für die Aufnahmen danke ich herzlich Herrn K. Böhm!

Für die Guinier - Aufnahmen wurde Cu- K_{α} - Strahlung verwendet ($\lambda = 151,8 \text{ pm}$), als externer Standard diente $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

VII.5.b. Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Herrn G. Schottner durchgeführt.

Die Projektion einer Schicht längs $[100]$ zeigt die Abb.VII.5.1. Ein isoliertes Anion $[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}]^{2-}$ ist in Abb.VII.5.2. dargestellt. In Tab. VII.5.2. sind die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel zu finden. Die Ortskoordinaten und Äquivalentwerte der anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. VII.5.3. zusammengefaßt.

Es wurde zunächst für die Strukturverfeinerung die azentrische Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ zugrunde gelegt, da hier für die chiralen Anionen $[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}]^{2-}$ geeignete Lagen passender Zähligkeit vorhanden sind. Die ausgeprägte Korrelation der sich ergebenden Lagen der S- und N- Atome favorisiert die zentrosymmetrische Raumgruppe Pnma . Dies bedeutet jedoch, daß die Anionen entgegengesetzter Chiralität (Racemat) statistisch auf Lagen der Symmetrie m gesetzt werden müssen, mit anderen Worten, daß die C- Atome auf zweifach aufgespaltene Lagen verteilt werden müssen.

Im Anion $[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}]^{2-}$ findet man relativ lange Abstände $\text{R}(\text{Pd} - \text{N})$ mit $208,4(2) \text{ pm}$ ($33,82, 114, 140-142$), woraus man auf den starken trans- Einfluß der Sulfit- Gruppe schließen kann. Die Abstände $\text{R}(\text{Pd} - \text{S})$ gehören mit $226,9(1) \text{ pm}$ zu den kurzen Pd - S- Bindungen (siehe auch Tab.II.5.2.).

Die mittlere Bindungslänge $R(S - O)$ in den Sulfitgruppen liegt mit 148,4(2) pm im oberen Bereich S- gebundener Sulfit- Liganden, der sich zwischen 146 bis 149 pm erstreckt (8,9). Die Abweichungen der Winkel $O - S - O$ vom Tetraederwinkel sind sehr gering. Sämtliche Sauerstoff- Atome der Sulfit- Gruppen fungieren als H- Brückenakzeptoren. Bei genauer Betrachtung der Umgebungen der drei Sulfit- Sauerstoffatome findet man folgende Situation: O(3) ist dreifach als H- Brückenakzeptor beteiligt, einmal zum Wassermolekül OW(21) mit einem Abstand $R(O(3) - OW(21))$ von 269,9(3) pm; die zweite Wechselwirkung besteht zum Wassermolekül OW(12) mit einem längeren Abstand von 301,0(3) pm und zusätzlich eine intermolekulare Wechselwirkung zum Stickstoff- Atom des Ethylendiamin- Liganden mit einem Abstand $R(O(3) - N)$ von 302,9(3) pm, die zum Zusammenhalt der Anionen untereinander beiträgt. Das Sauerstoff- Atom O(2) fungiert als H- Brückenakzeptor für eine H- Brückenbindung zum Wassermolekül OW(12), zu dem es einen Abstand von 286,9 (3) pm hat; zusätzlich ist O(2) noch an der Koordination der Natrium- Atome Na(2) beteiligt, und zwar mit Abständen von 240,0(2) und 250,3(2) pm. Am Sauerstoff- Atom O(1) schließlich findet man eine H- Brücke zum Wassermolekül OW(11) mit einer Länge von $R(O(1) - OW(11))$ von 272,4(2) pm und zusätzlich eine intramolekulare Wechselwirkung zur NH_2 - Gruppe des Ethylendiamin- Liganden mit $R(O(1) - N) = 279,3(3)$ pm.

Die Na- Ionen besetzen unterschiedliche Positionen. Sie sind beide oktaedrisch von 6 O- Atomen umgeben. In Abb.VII.5.3. und Abb.VII.5.4. sind die Umgebungen der Na- Kationen Na(1) und Na(2) zu finden, Tab.VII.5.4. enthält Abstände $R(Na - O)$. Die Na- O- Oktaeder bilden zwei Arten von Ketten, wobei die Oktaeder über gemeinsame Dreiecksflächen miteinander verknüpft sind. Diese verlaufen in Richtung der a- Achse. Die eine Kette

um Na(1) besteht aus Na-O-Oктаedern in denen sämtliche O-Atome von H₂O- Molekülen stammen (OW(11) und OW(12)). In der zweiten Kette um Na(2) sind zwei O- Atome aus Wassermolekülen (zwei mal OW(21)) und vier O- Atome(je zwei mal O(2) von benachbarten Anionen) aus Sulfit- Gruppen an der Koordination des Metallkations beteiligt.

Tab.VII.5.2. Abstände in Ångström und Winkel in Grad (mit Standardabweichungen) im Na₂[Pd(SO₃)₂en]·4H₂O

Pd - S	2,269(1)	N - Pd - N	81,61(9)
S - O(1)	1,474(2)	S - Pd - S	97,40(3)
S - O(2)	1,487(2)	N - Pd - S	90,41(7)
S - O(3)	1,493(2)		
		O(1)- S - O(2)	110,17(13)
Pd - N	2,084(2)	O(1)- S - O(3)	107,35(17)
N - C(1)	1,484(8)	O(2)- S - O(3)	108,08(13)
N - C(2)	1,481(8)		
C(1)- C(2)	1,516(10)	Pd - N - C(1)	110,37(33)
		Pd - N - C(2)	110,58(31)
O(1) - O(2)	2,428(3)		
O(2) - O(3)	2,412(3)	N - C(1) - C(2)	107,82(54)
O(1) - O(3)	2,391(4)	N - C(2) - C(1)	108,84(61)

Tab.VII.5.4. Die Umgebungen des Na(1) und Na(2) (Abstände
in Ångström)

Na(1):	Na(1) - OW(11)	2,343(4)
	Na(1) - OW(11)	2,389(4)
	Na(1) - OW(12)	2,394(2)
	Na(1) - OW(12)	2,439(2)

Na(2):	Na(2) - OW(21)	2,229(4)
	Na(2) - OW(21)	2,377(2)
	Na(2) - O(2)	2,400(2)
	Na(2) - O(2)	2,503(2)

Tab.VII.5.3. Ortskoordinaten und Äquivalentwerte der anisotropen
Temperaturfaktoren für $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

	x/a	y/b	z/c	$\underline{U}_{\text{eq}}/\cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$
Pd	0,3707(1)	0,2500	0,0618(1)	181(2)
N	0,3078(5)	0,6228(2)	0,5056(1)	316(12)
C(1)	0,4939(12)	0,8141(7)	0,4739(5)	345(21)
C(2)	0,4200(11)	0,6869(7)	0,4498(4)	301(20)
S	0,9739(1)	0,5908(1)	0,6192(0)	231(4)
O(1)	0,0868(5)	0,4760(2)	0,5987(1)	428(13)
O(2)	0,9934(4)	0,6092(2)	0,6930(1)	283(10)
O(3)	0,7421(4)	0,5734(3)	0,6029(1)	380(11)
Na(1)	0,1706(3)	0,7500	0,2433(1)	308(9)
Na(2)	0,7524(3)	0,2500	0,2574(1)	279(8)
OW(11)	0,0607(6)	0,2500	0,6610(2)	314(14)
OW(12)	0,0833(4)	0,4094(2)	0,7848(1)	334(11)
OW(13)	0,5056(6)	0,7500	0,6651(2)	374(16)

$$\underline{U}_{\text{eq}} = \frac{1}{3} (\underline{U}_{11} + \underline{U}_{22} + \underline{U}_{33})$$

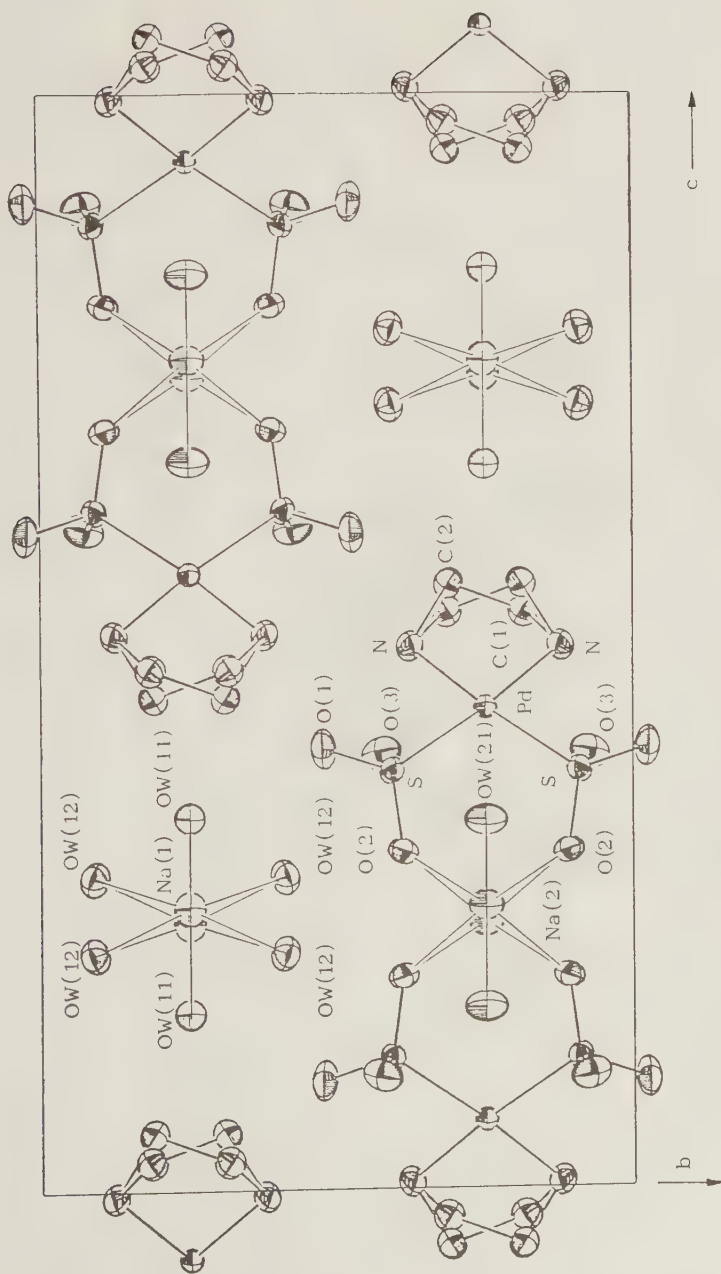


Abb. VII.5.1. Projektion einer Schicht längs $[100]$ in $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

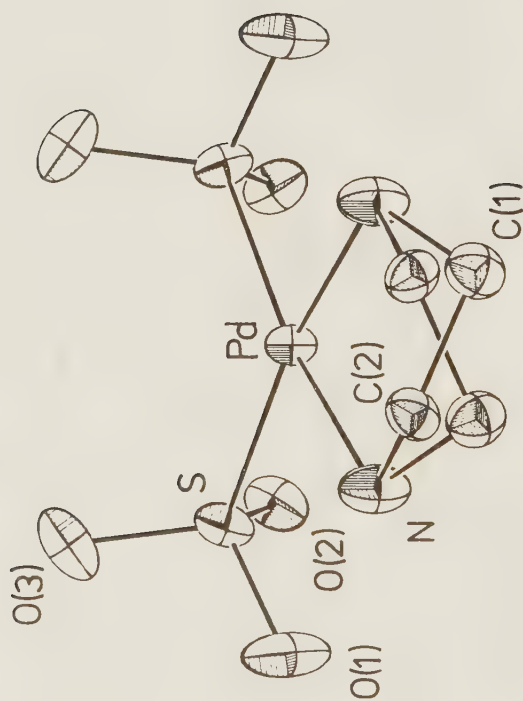


Abb. VII.5.2. Das Anion $[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}]^{2-}$

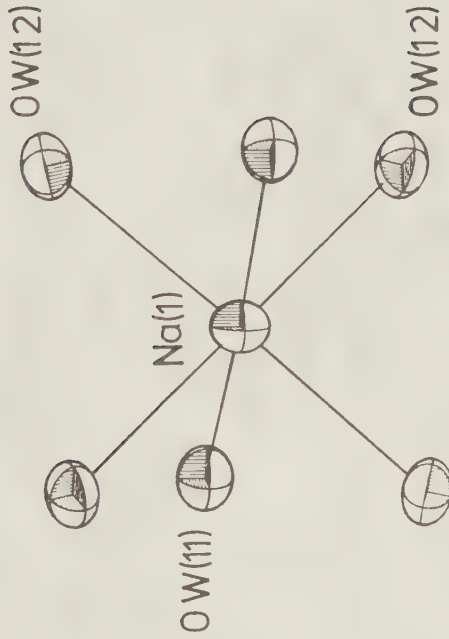


Abb. VII.5.3. Koordinationssphäre des Kations $\text{Na}(1)$ in $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

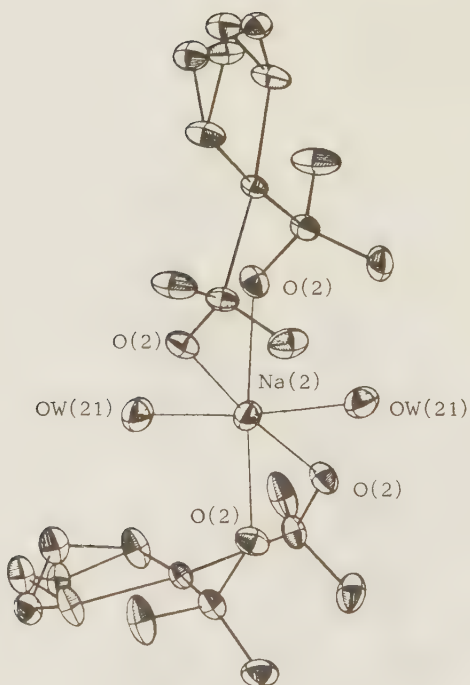


Abb.VII.5.4. Koordinationssphäre des Kations Na(2)
in $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

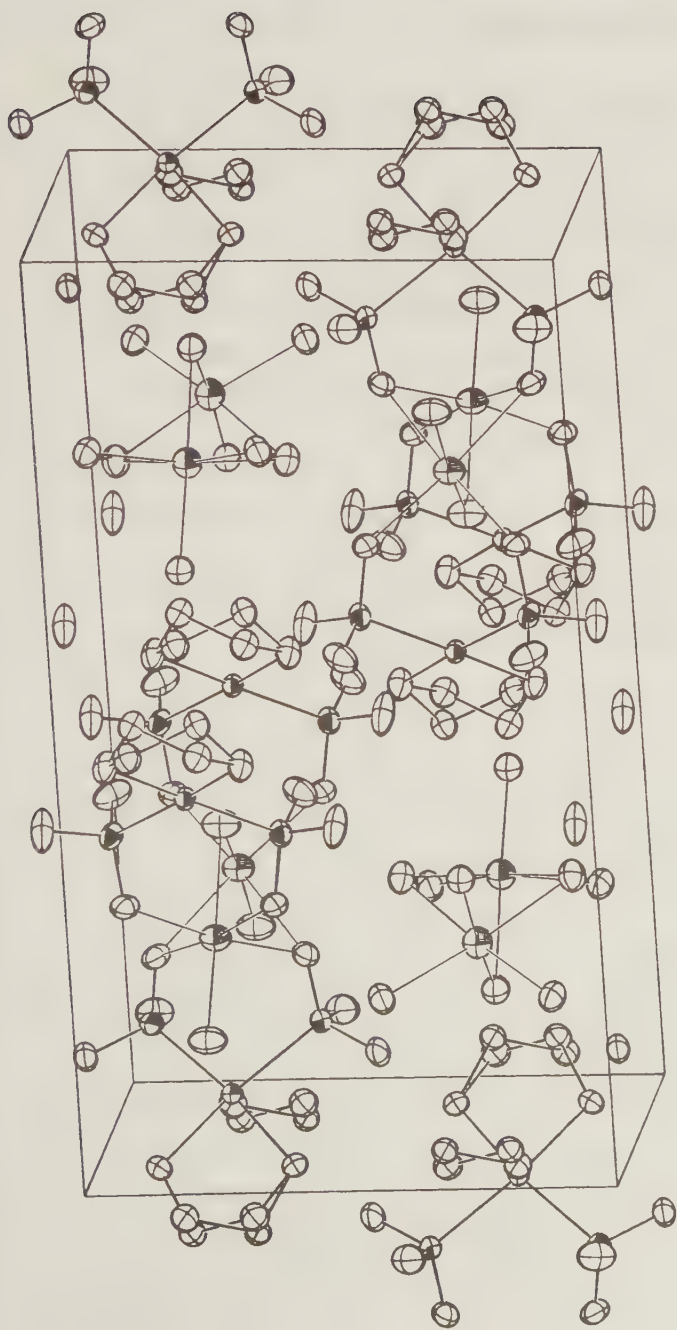


Abb. VII. 5. 5. Räumliche Darstellung der Einheitszelle von $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

VIII. Oxalatodisulfitopalladate(II)

VIII.1. Schwingungsspektren von $\text{Na}_4[\text{Pd}(\text{ox})(\text{SO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Ein weiterer geeigneter zweizähliger Ligand für Palladium(II) ist das Oxalat- Anion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (im folgenden ox). Es gelang, ausgehend von $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2]$ durch Umsetzen mit der stöchiometrischen Menge $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ einen Komplex zu synthetisieren, in dem zwei Sulfit- Liganden über S am Zentralatom Pd koordiniert sind und der Oxalat- Ligand die restlichen zwei Positionen um das Pd besetzt.

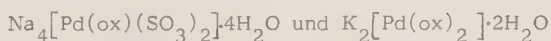
Bisoxalato- Komplexe des Pd(II) sind bekannt (121). Es wurde hier nochmal $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu Vergleichszwecken synthetisiert, um den Bereich der Pd- O- Valenzschwingungen und die Schwingungen des Liganden zuordnen zu können.

In Abb.VIII.1.1. sind die IR- und Raman- Spektren von $\text{Na}_4[\text{Pd}(\text{ox})(\text{SO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ abgebildet. Die S- Koordination der Sulfit- Gruppen ist an der Lage der S- O- Valenzschwingungsfrequenzen leicht zu erkennen. Im Bereich $1120-1070\text{ cm}^{-1}$ findet man $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$, bei $1016(\text{bzw. } 1018)$ und $960(\text{bzw. } 962)\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$, mit hoher Intensität sowohl im IR- wie auch im Raman- Spektrum. Die Deformationen $\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ liegen im Bereich $677-630\text{ cm}^{-1}$, die asymmetrischen Deformationen sind nicht zu erkennen, weil sie im Bereich der intensiveren Pd- O- Valenzschwingungen liegen. Die rocking- Schwingung der SO_3 - Gruppen liegt bei 343 cm^{-1} im Raman- und IR- Spektrum. Im Raman- Spektrum ist die intensive Bande bei 263 cm^{-1} der symmetrischen Valenzschwingung $\nu_{\text{s}}(\text{Pd}-\text{S})$ zuzuordnen, etwas tiefer liegt die asymmetrische Valenzschwingung, die im IR- Spektrum deutlicher zu erkennen (230 cm^{-1}) ist.

Deformationen d(S- Pd- S) liegen unterhalb 200 cm^{-1} zusammen mit Gitterschwingungen und Ringdeformationen des Pd-ox-Fragments.

Im $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird der symmetrischen Valenzschwingung $\nu_s(\text{Pd}-\text{O})$ die Bande bei 556 cm^{-1} , der asymmetrischen eine Bande bei 417 cm^{-1} zugeordnet. Die entsprechenden Schwingungen sind in den Spektren des Oxalatodisulfitopalladats nach tieferen Wellenzahlen verschoben, nämlich nach 530 cm^{-1} und 400 cm^{-1} (IR und Raman), letztere mit viel geringerer Intensität. Das deutet wiederum darauf hin, daß trans- ständige Sulfit- Gruppen einen lockernden Einfluß auf die Metall - Sauerstoff- Bindung ausüben. Die restlichen Schwingungen sind in Tab. VIII. 1. 1. zusammengefaßt.

Tab. VIII. 1. 1. Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von



Zuordnung	$\text{Na}_4[\text{Pd}(\text{ox})(\text{SO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	IR	RE	IR	RE
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1691 st 1630 st	1690m 1680m	1698st 1675st 1657st	1691vw 1666st
$\nu(\text{C}-\text{O}) +$ $\nu(\text{C}-\text{C})$	1444st 1390st	1460m	1394st	1394m
$\nu_s(\text{C}-\text{O}) +$ $d(\text{O}-\text{C}=\text{O})$			1245m	
$\nu_{as}(\text{SO}_3)$	1120 vst 1092 vst 1073 vst	1080w		
$\nu_s(\text{SO}_3)$	1016 st 960 vst	1018 vst 962m		

Fortsetzung Tab. VIII. 1. 1.

Zuordnung	IR	RE	IR	RE
$\nu_s(\text{C-O}) +$ $d(\text{O-C=O})$	898w	900w	893vw	
$d(\text{O-C=O})$	803st	793m	818m	
$d_s(\text{SO}_3)$	670m	677m		
	640m			
	630st			
$\nu_s(\text{Pd-O})$	530m	530vst	556m	557vst
$d(\text{Ring})$	473w		469w	
$\nu_{as}(\text{Pd-O})$	400vw	400w, b	417 w	
$d(\text{O-C=O})$			368w	
$r(\text{SO}_3)$	343st	343m		
$\nu(\text{Pd-S})$		263vst		
	230w	240w, sh		
Gitterschwin-		205w		
gungen		149m		
		130st		
		104m		
		97m		82m
		64m		
		53m		

Für $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fand man im Raman- Spektrum noch zwei Schwingungen (bei 303 und 246 cm^{-1}), die nicht zugeordnet werden konnten.

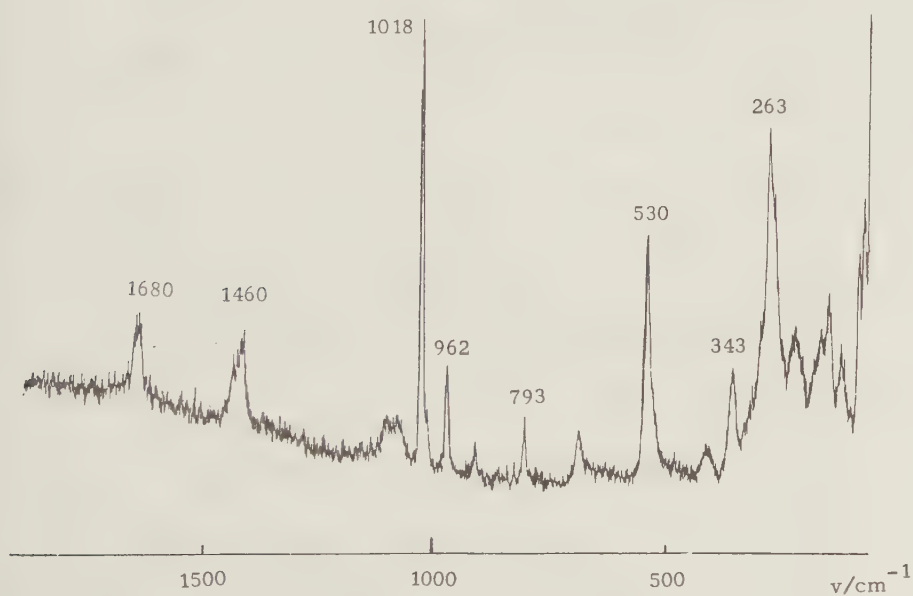
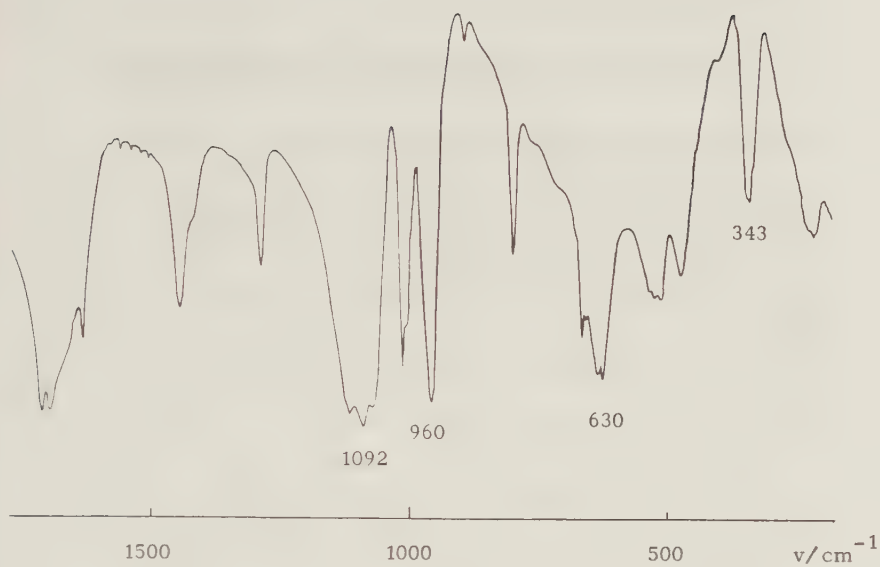


Abb. VIII. 1. 1. IR- und Raman-Spektrum von $\text{Na}_4[\text{Pd}(\text{ox})(\text{SO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

IX. $(\text{enH}_2)[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

IX.1. Charakterisierung und Zuordnung der Schwingungsspektren

Bei den zahlreichen Versuchen, einen zweikernigen Komplex mit Ethylendiamin zu synthetisieren, der ähnlichen Aufbau wie $[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2 \text{ phen}]_2$ haben sollte (siehe Seite 67), entstand in stark saurem, wäßrigen Medium eine gelbe, schwerlösliche Fällung, deren Spektren für eine Verbindung des Typs $(\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sprechen. Die Anionen $[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ und $[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ wurden in einigen Verbindungen vom Typ $\text{M}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2]$ und $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2]$ mit $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{TI}$) wiederholt untersucht (8,9) und die Ähnlichkeit des Ethylendiammonium- Komplexes mit den bereits genannten Verbindungen ist in den Schwingungsspektren leicht zu erkennen. In diesem Anion ist die Sulfit- Gruppe verbrückend sowohl über S wie auch über O koordiniert, fungiert also als zweizähliger Ligand, woraus sich eine Kettenstruktur für das Anion ergibt (9,34).

Der S, O- koordinierte Sulfit- Ligand in $(\text{enH}_2)[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigt Schwingungsfrequenzen, die sich deutlich von ausschließlich S- gebundenem Sulfit unterscheiden: man findet eine Aufspaltung im S- O- Valenzschwingungsbereich, gemäß den unterschiedlichen Bindungsgraden der S- O- Bindungen. Dem Bereich $1150\text{--}1040 \text{ cm}^{-1}$ (IR) und $1102\text{--}1040 \text{ cm}^{-1}$ (RE) werden die asymmetrischen und symmetrischen Schwingungsmoden der SO_2 - Gruppen zugeordnet, die S- O- Schwingungsmoden entsprechen den Banden bei 940 und 900 cm^{-1} im IR- und 916 bzw. 887 cm^{-1} im Raman- Spektrum. Die symmetrischen SO_3 - Deformationsschwingungen liegen bei 639 cm^{-1} im Raman- Spektrum und bei $689, 670$ und 639 cm^{-1} im IR- Spektrum, die

asymmetrischen Deformationen findet man im Raman- Spektrum bei 541 cm^{-1} , im IR- Spektrum bei 541 , 530 und 504 cm^{-1} . Bei 276 und 260 cm^{-1} treten im Raman- Spektrum die Pd- S- Valenzschwingungen als sehr intensive Banden auf, $\nu(\text{Pd}-\text{O})$ findet man im Raman- Spektrum bei 360 cm^{-1} . Im IR- Spektrum liegen diese Banden bei 280 und 230 cm^{-1} , bzw. 380 cm^{-1} . Im IR- Spektrum ist bei 330 cm^{-1} noch die rocking- Schwingung der Sulfit- Gruppen zu erkennen. Gerüst- und Kationentranslationsmoden wurden nicht zugeordnet. Die Schwingungsspektren des $(\text{enH}_2)[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ sind in Abb. IX.1.1. wiedergegeben. In Tab. IX.1.1. sind Festkörperschwingungsdaten zusammengefaßt.

Im IR- Spektrum sind die Schwingungen des Ethylendiammonium-Kations $(\text{enH}_2)^{2+}$ gut zu erkennen. Im Einklang mit veröffentlichten IR- Daten (134 und dort zit. Literatur) liegen relativ schwache Banden für die N- H- Valenzschwingungen im Bereich $3300\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$, wie bei einigen anderen Ammonium- Salzen. Die geringen Intensitäten der C-H - Valenzschwingungen erschweren deren Zuordnung, sie sind im Bereich um 2900 cm^{-1} zu erwarten. Intensive Banden findet man bei 1630 , 1608 und 1586 cm^{-1} für die Deformationen der NH_3 - Gruppen, CH_2 - Deformationsmoden liegen bei 1490 , 1460 und 1448 , 1351 und 1330 cm^{-1} und 780 cm^{-1} (IR). Die C- N- Valenzschwingung liegt im Bereich der S- O- Valenzschwingungen, im IR- und Raman- Spektrum nicht zu erkennen.

Tab.IX.1.1. Festkörperschwingungsspektren und Zuordnung
der Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von
 $(\text{enH}_2)[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ im Sulfit- Schwingungsbereich

Zuordnung	IR	RE
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	1145vst	
	1105vst	1102st
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	1050vst	
$\nu(\text{S-O})$	940vw	916vw
	900vst	887st
$\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	689st	
	670st	
	639vst	639m
$\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	542vw	541m
	530m	
$\nu(\text{Pd-O})$	380m	360st
$r(\text{SO}_3)$	330m	
$\nu(\text{Pd-S})$	280m	276vst
	230m	260vst

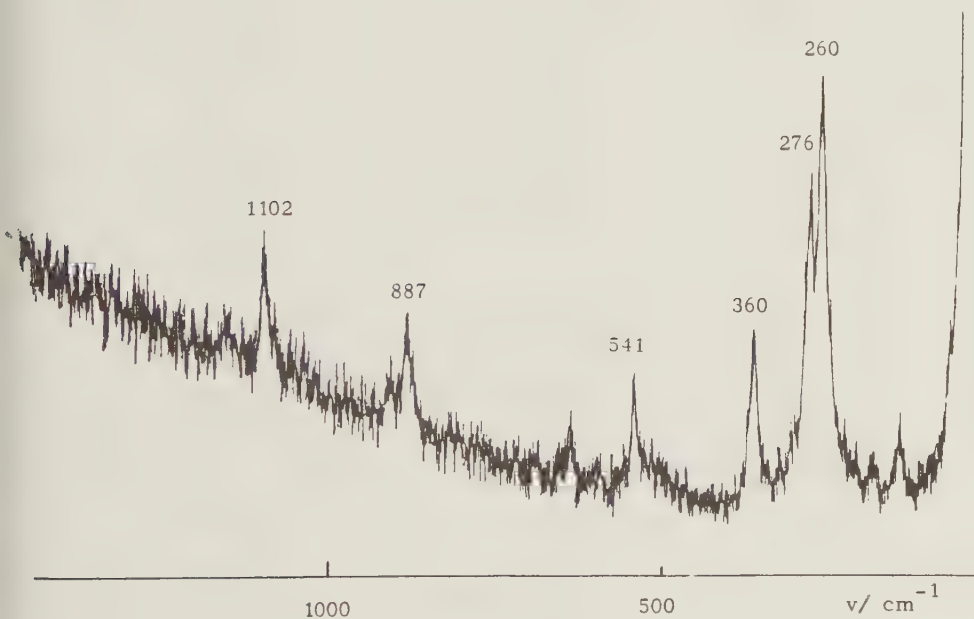
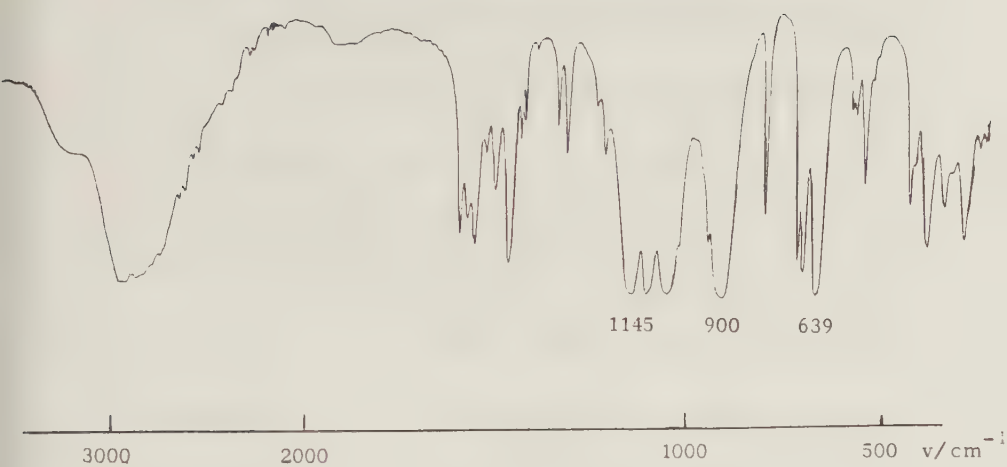


Abb. IX.1.1. IR- und Raman - Spektrum von $(\text{enH}_2)[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

X. Diethylentriamin- Komplexe der Sulfitopalladate(II)

X.1. Die Schwingungsspektren des $[\text{Pd}(\text{SO}_3)\text{dien}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Im Anschluß an die Untersuchungen mit zweizähligen Liganden wurde der dreizählige Ligand Diethylentriamin eingesetzt (76, 138). Die Versuche ausgehend von PdCl_2 ergaben $[\text{Pd}(\text{SO}_3)\text{dien}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, Umsetzungen von $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2]$ führten zu Produkten, in denen dien als zweizähliger Ligand fungiert.

In den Schwingungsspektren des $[\text{Pd}(\text{SO}_3)\text{dien}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Abb.X.1.1.) ist die S- Koordination des Sulfit- Liganden an der Lage der S- O- Valenzschwingungen zu erkennen. Im IR- Spektrum findet man für die asymmetrische S- O- Valenzschwingung breite Banden bei 1080 und 1050 cm^{-1} , im Raman- Spektrum sehr schwache Banden bei 1168, 1090 und 1064 cm^{-1} . Mit höherer Intensität erscheinen die symmetrischen S- O- Valenzschwingungen (IR: 999 und 949 cm^{-1} ; RE: 999, 950 cm^{-1}). Die Deformationsmoden $d_s(\text{SO}_3)$ liegen im IR bei 659 und 630 cm^{-1} , im Raman- Spektrum bei 657 und 630 cm^{-1} , $d_{as}(\text{SO}_3)$ findet man im IR- Spektrum bei 525 cm^{-1} , im Raman- Spektrum bei 547 und 525 cm^{-1} , wobei die asymmetrischen Deformationsmoden mit geringerer Intensität auftreten als die symmetrischen. Die SO_3 - rocking- Schwingung liegt bei 321 cm^{-1} im IR- und Raman- Spektrum. Die Valenzschwingung $\nu_s(\text{Pd}-\text{S})$ erscheint im Raman- Spektrum als intensivste Bande bei 244 cm^{-1} , im IR- Spektrum sind es zwei schwache Banden bei 276 und 242 cm^{-1} .

Die N- H- und C- H- Valenzschwingungen des dien- Liganden sind im IR- Spektrum zwischen 3320 und 2920 zu finden, die Deformationsmoden $d(\text{NH}_2)$ und $d(\text{CH}_2)$ liegen zwischen 1600 und 1460 cm^{-1} .

Für die Valenzschwingung $\nu_s(\text{Pd-N})$ kann die Bande bei 485 cm^{-1} , im Raman- Spektrum mit hoher Intensität, und die schwache Bande bei 455 cm^{-1} im IR zugeordnet werden; $\nu_{as}(\text{Pd-S})$ liegt bei 244 cm^{-1} im Raman- und bei 241 cm^{-1} im IR- Spektrum. Der Bereich unterhalb 200 cm^{-1} wurde nicht zugeordnet.

Tab.X.1.1.1. Zuordnung der Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) für $[\text{Pd}(\text{SO}_3)\text{dien}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Zuordnung	IR	RE
$\nu(\text{NH}_2)$	3320vw	
	3070vw	
	3020vw	
$\nu(\text{CH}_2)$	2920vw	2970m
$d(\text{NH}_2)$	1600vw	
	1520w	
$d(\text{CH}_2)$	1460vw	1460w
$w(\text{CH}_2)$	1360vw	
$t(\text{CH}_2)$	1310vw	
$w(\text{NH}_2)$	1280vw	1284w
	1220vw	1240vw
$\nu_{as}(\text{SO}_3)$	1070vst ,b	1090w
		1064vw
$\nu_s(\text{SO}_3)$	999st	999st
	949vst	950st
$r(\text{CH}_2)$	892w	
$r(\text{NH}_2)$	790m	
$d_s(\text{SO}_3)$	659m	657 m
	630st	630m

Fortsetzung Tab.X.1.1.

Zuordnung	IR	RE
$d_{as}(SO_3)$	525m	547m 525w
$\nu(Pd-N)$	455w 400w	485m 429m
$r(SO_3)$	321w	321m
$\nu(Pd-S)$	276vw,sh 241m	244vst

XI. Gemischte Sulfito- Thiocyanatopalladate(II)

XI.1. Die Schwingungsspektren des $K_4[Pd(SO_3)_2(SCN)_2] \cdot 2H_2O$

Der Thiocyanat- Ligand kann an ein Metallatom sowohl über Schwefel, wie auch über Stickstoff koordinieren, in einigen Fällen sogar verbrückend ($M - NCS - M'$)(55,139). Palladium gehört zu denjenigen Metallen, die bevorzugt Metall- Schwefel- Bindungen zum SCN- Liganden ausbilden (52,141- 146). Viele Faktoren können die Art der Koordination beeinflussen: die Oxidationsstufe des Zentralatoms, die Natur der anderen Liganden im Komplex oder auch sterische Gegebenheiten. Es wurden einige Kriterien entwickelt, die es erleichtern sollen, anhand von Schwingungsspektren zwischen S- und N- gebundenem SCN zu unterscheiden. Die Valenzschwingung $\nu(CN)$ liegt allgemein in N- gebundenen Komplexverbindungen tiefer (nahe 2050 cm^{-1} oder tiefer) als in S- gebundenen Thiocyanat- Komplexen (im Bereich 2100 cm^{-1} oder höher)(53,54, 146 und dort zit. Lit.). Einige Autoren ziehen die Valenzschwingung

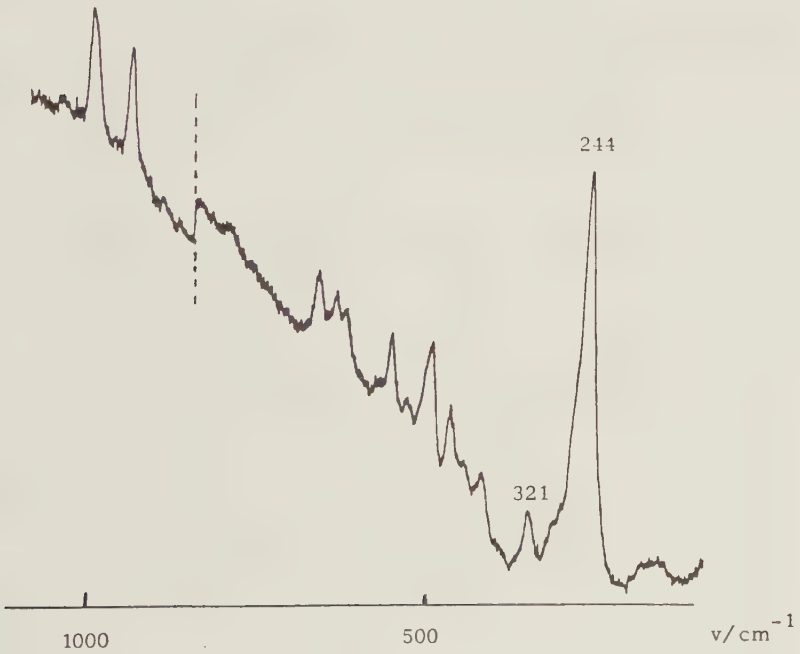
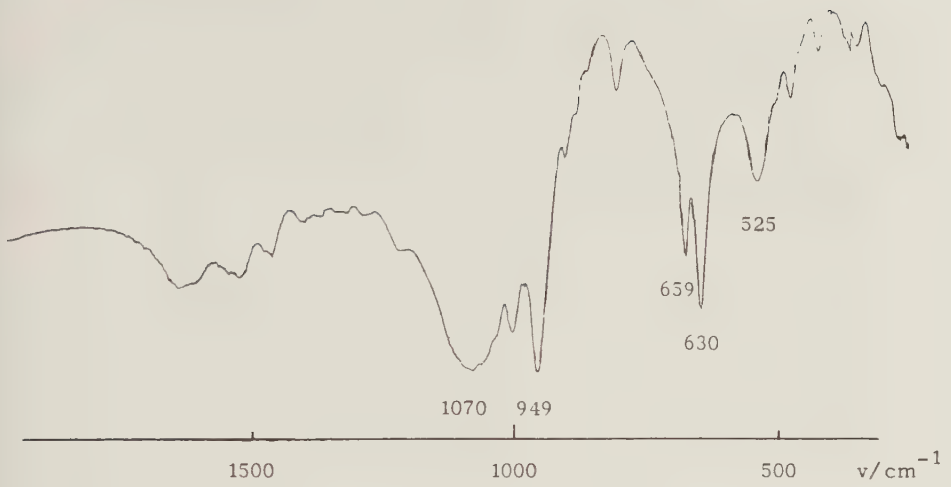


Abb. X.1.1. IR- und Raman- Spektrum von $[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{dien}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

ν (C-S) heran (55- 59): sie liegt für SCN- Komplexe mit N- Bindung bei $860-780\text{ cm}^{-1}$, bei S- Bindung im Bereich $720-690\text{ cm}^{-1}$. Eine weitere Hilfe für die Entscheidung N- oder S- Bindung vorliegt, dürfte auch die Metall- N- oder Metall- S- Valenzschwingung sein, wobei im allgemeinen die erstere bei höheren Wellenzahlen liegen sollte.

Das IR- Spektrum der hier synthetisierten Verbindung ist zweifelsfrei interpretierbar: die beiden CN- Valenzschwingungen liegen bei 2110 und 2170 cm^{-1} , es ist also S- Bindung des SCN- Liganden zu erwarten. Im Raman- Spektrum sind beide Schwingungen mit mittlerer Intensität zu finden: 2112 und 2162 cm^{-1} . Die C- S- Valenzschwingungen liegen im IR- Spektrum bei 750 und 708 cm^{-1} , im Raman- Spektrum bei 745 und 708 cm^{-1} , allerdings mit sehr geringer Intensität. Im Bereich um 400 cm^{-1} findet man im Raman- Spektrum einige schwache Banden, die den NCS- Deformationsmoden zugeordnet werden können; das entspricht wiederum einer Pd- S- Bindung im Thiocyanat- Komplex.

Im Bereich der Metall- Ligand- Schwingung wird die Zuordnung etwas schwieriger, die beiden Pd- S- Valenzschwingungen die einerseits vom Sulfit-, andererseits vom Thiocyanat- Liganden herrühren, liegen im gleichen Bereich. Für $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ wird die intensive Bande bei 286 cm^{-1} im IR- Spektrum der Valenzschwingung $\nu(\text{Pd}-\text{S})$ zugeordnet (57). Im Raman- Spektrum dieses Komplexes liegt diese Schwingung bei 280 cm^{-1} , eine Bande mit geringerer Intensität ist bei 264 cm^{-1} zu finden. Für die Verbindung $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)(\text{SCN})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ findet man im Raman- Spektrum zwei Banden bei 290 und 280 cm^{-1} , im IR- Spektrum zwei schwache Absorptionen bei 290 und 270 cm^{-1} .

Die Schwingungen des Sulfit- Liganden liegen bei 1020 und 985 cm^{-1}

im IR- Spektrum und 1002 und 984 cm^{-1} im Raman- Spektrum (symmetrische Valenzschwingung $\nu_s(\text{S}-\text{O})$), bei 640 und 620 cm^{-1} (IR) und 660 und 640 cm^{-1} (Raman) (symmetrische Deformationsschwingung $\delta_s(\text{S}-\text{O})$), 520 cm^{-1} (IR und Raman) (asymmetrische Deformation $\delta_{as}(\text{S}-\text{O})$) und eine schwache Bande bei 320 cm^{-1} sowohl im Raman- wie auch im IR- Spektrum, die der rocking-Schwingung der Sulfit- Gruppe zugeordnet werden kann. Eine Zusammenfassung der Schwingungsfrequenzen ist in Tab.XI.1.1. zu finden, das IR- Spektrum ist in Abb.XI.1.1. wiedergegeben.

XI.2. Die Schwingungsspektren des $\text{K}_3[\text{Pd}(\text{SO}_3)(\text{SCN})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Eine weitere Komplexverbindung mit Thiocyanat wurde anhand von Schwingungsspektren charakterisiert. Es müßte sich um $\text{K}_3[\text{Pd}(\text{SO}_3)(\text{SCN})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ handeln. Die Lage der CN- Valenzschwingung läßt auch in diesem Fall auf Pd- S- Bindung des Thiocyanat- Liganden schließen. Im Bereich der Valenzschwingung $\nu(\text{Pd}-\text{N})$ zwischen 550 und 400 cm^{-1} ist im Raman- Spektrum keine Bande zu finden. Die Valenzschwingung $\nu(\text{CS})$ liegt bei 704 cm^{-1} , also im Bereich für S- gebundenes SCN. In Tab.XI.1.1. ist die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen zusammengefaßt. Die IR- und Raman- Spektren findet man in Abb.XI.2.1. und Abb.XI.2.2. Die unterschiedlichen Lagen der Frequenzen $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{SO}_3)$ und $\delta(\text{SO}_3)$ in den beiden Komplexen $\text{K}_4[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{SCN})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_3[(\text{SO}_3)(\text{SCN})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind durch die unterschiedliche negative Ladung der Anionen und durch unterschiedliche Ladungsverteilung zu erklären.

Tab. XI. 1. 1. Zuordnung der Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) in den Festkörperschwingungsspektren von $\text{K}_4[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_3[\text{Pd}(\text{SO}_3)(\text{SCN})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zuordnung	$\text{K}_4[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{K}_3[\text{Pd}(\text{SO}_3)(\text{SCN})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	IR	RE	IR	RE
$\nu(\text{CN})$	2170st	2162st	2110st	2109 w
	2110st	2112st	2079st	2072st
	1120vst	1002vst	1110st	
$\nu(\text{SO}_3)$	985vst	984vst	1080st	
			975st	967m
$\nu(\text{CS})$	750vw	745vw	740w	
	708vw	708w	730w	
$d(\text{SO}_3)$			701w	704w
	640st	660m	639st	636m
	620st	640m	528m	
	520m	520w	514m	
$d(\text{SCN})$	460vw	460vw	470m	
	440vw	440vw	466m	
$r(\text{SO}_3)$	320vw	320vw	309m	309m
$\nu(\text{Pd-S})$	290vw	290vst	279m	278vst
	270vw	280vst	254m	257st

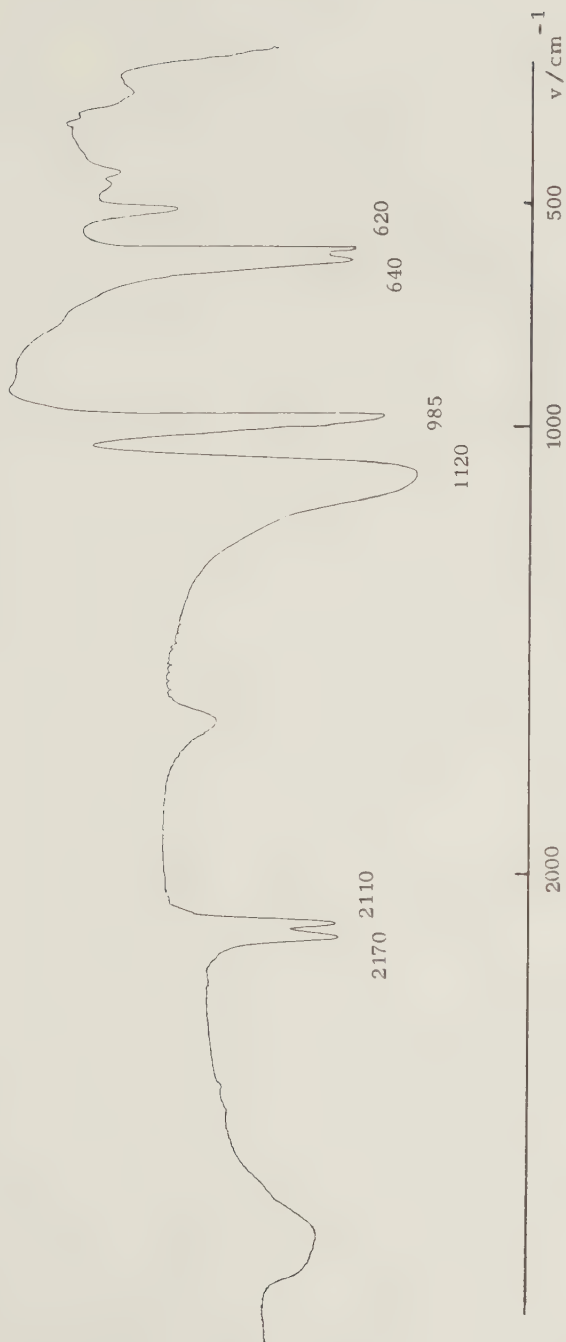


Abb. XI. 1. 1. IR - Spektrum von $\text{K}_4[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

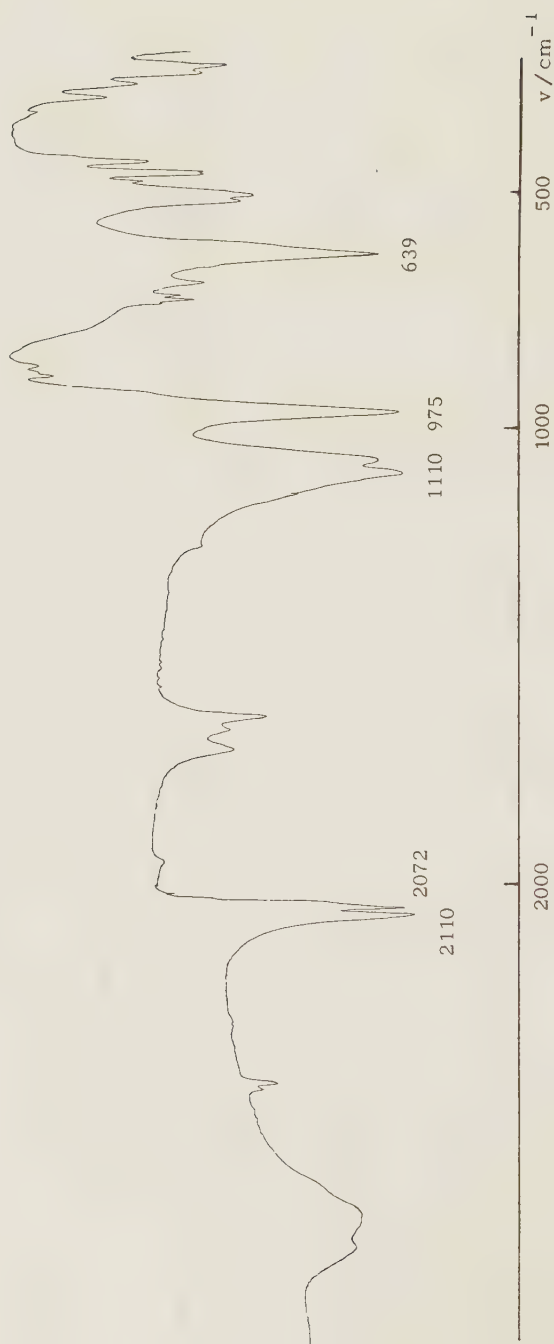


Abb. XI. 2. 1. IR - Spektrum von $\text{K}_3[\text{Pd}(\text{SO}_3)(\text{SCN})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

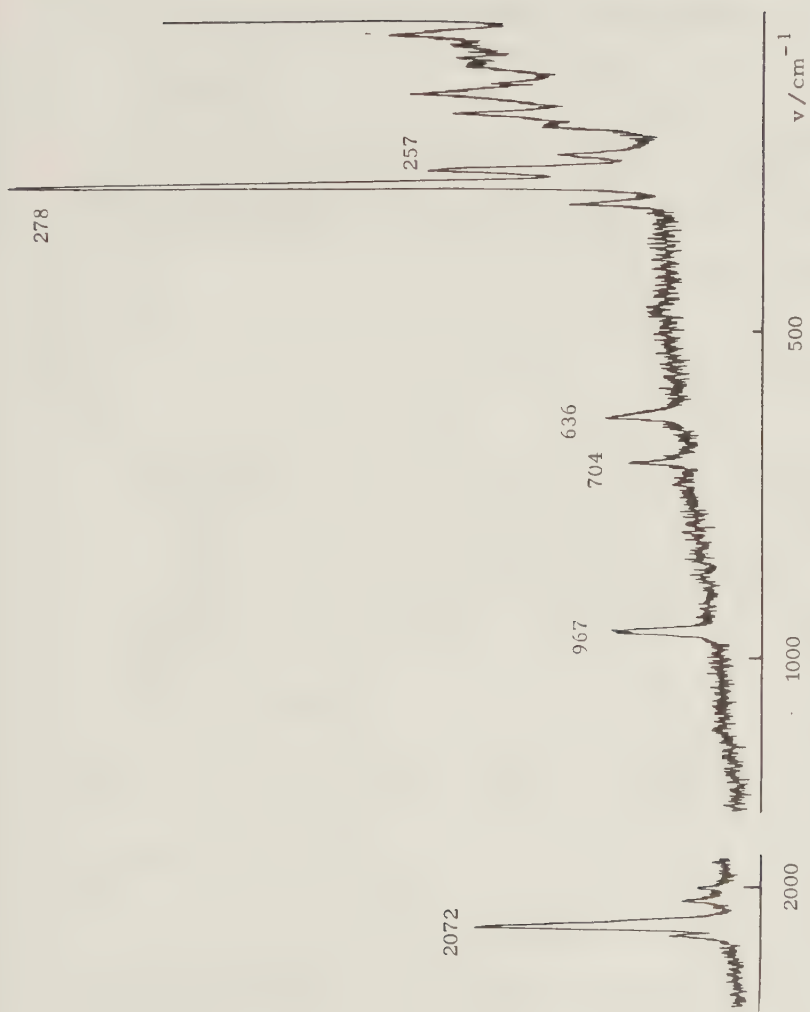
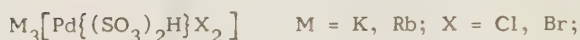


Abb. XI.2.2. Raman - Spektrum von $\text{K}_3[\text{Pd}(\text{SO}_3)_3(\text{SCN})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

XII. Experimenteller Teil

Die zu den Synthesen benötigten Ausgangsstoffe wurden aus metallischem Palladium der Fa. Heraeus und Palladiummohr aus aufgearbeiteten Rückständen dargestellt. In einigen Fällen wurde PdCl_2 verwendet, das nach (147) synthetisiert wurde. Die polymeren Disulfitopalladate(II) $\text{M}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2]$ wurden nach den bei Haegler beschriebenen Methoden (9) synthetisiert, ebenso $\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9) und $\text{K}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8).



a) 300 mg (0,755 mmol) $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ und 52 mg (0,38 mmol) K_2CO_3 werden in 10 ml H_2O unter Eiskühlung durch Einleiten von SO_2 gelöst, wobei sich die zunächst rotbraun gefärbte Lösung aufhellt. Das Einleiten von SO_2 wird so lange fortgesetzt, bis die Lösung hellgelb gefärbt ist. Die Verbindung wird mit ca. 50 ml Aceton gefällt; dabei ist Erwärmung zu vermeiden, da bei geringer Temperaturerhöhung polymere Disulfitopalladate entstehen. Man saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Aceton nach. Die Trocknung erfolgt im Exsikkator über P_4O_{10} .

Ausbeute: 197 mg (0,43 mmol) $\text{K}_3[\text{Pd}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2] = 56,2 \text{ \% d. Th.}$

b) 300 mg (1,69 mmol) PdCl_2 (bzw. 1,17 mmol PdBr_2) und 117 mg (0,845 mmol) K_2CO_3 (bzw. 78 mg (0,56 mmol) K_2CO_3) werden in 10 ml H_2O , das 1 ml 24 % - ige HCl enthält, gegeben und durch Einleiten von SO_2 gelöst. Aus der entstandenen gelben Lösung wird unter Eiskühlung das Reaktionsprodukt mit Aceton (ca. 30 ml) gefällt. Man trocknet im Exsikkator über P_4O_{10} .

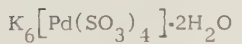
Ausbeute: 319 mg (0,700 mmol) $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2] =$
 $= 41,4 \% \text{ d. Th.}$

432 mg (0,793 mmol) $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Br_2] =$
 $= 67,8 \% \text{ d. Th.}$

Die Verbindung $Rb_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$ wurde nach Methode b) synthetisiert, ausgehend von 300 mg (1,691 mmol) $PdCl_2$ und 195,1 mg (0,845 mmol) Rb_2CO_3 . Die Fällung erfolgte mit einem Aceton / Methanol- Gemisch unter Eiskühlung.

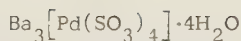
Ausbeute: 368 mg (0,618 mmol) $Rb_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2] =$
 $= 36,5 \% \text{ d. Th.}$

Zur Züchtung von Einkristallen im Falle des $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$ wurde die Reaktionslösung vorsichtig mit Aceton überschichtet. Bei ca. $5^\circ C$ entstanden gelbe nadelförmige Krisalle, die abfiltriert und im Exsikkator über Blaugel getrocknet werden. Die kristalline Verbindung ist über zwei Jahre an der Luft stabil.

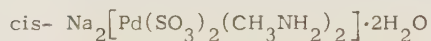


Man digeriert 300 mg (1,69 mmol) $PdCl_2$ in 10 ml Wasser und gibt die stöchiometrische Menge (1:1) KOH zu. Durch Einleiten von SO_2 erhält man eine blaßgelbe Lösung, danach wird noch etwa 10 min. das Einleiten von SO_2 fortgesetzt. Man erhält durch Fällung mit viel Aceton eine weiße Verbindung, die nach dem Abfiltrieren durch eine Glasfritte mit Aceton gewaschen und im Exsikkator über Blaugel getrocknet wird.

Ausbeute: 700 mg (1,00 mmol) $K_6[Pd(SO_3)_4] \cdot 2H_2O = 59,4 \% \text{ d. Th.}$

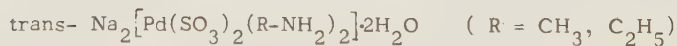


Zur Darstellung der Ba- Verbindung wird $\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter Erwärmen in Wasser gelöst und mit einer gesättigten Lösung von BaCl_2 in H_2O versetzt. Es fällt sofort der gelbe, schwerlösliche Komplex $\text{Ba}_3[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aus. Man filtriert ab und wäscht mit kaltem Wasser nach. Die Trocknung erfolgt im Exsikkator über Blaugel. Ausbeuten wurden nicht bestimmt.

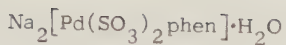


Zu einer Suspension von 312.4 mg (1,00 mmol) $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2]$ in Wasser tropft man unter Eiskühlung 0,15 ml (2,0 mmol) 40%- ige Methylamin- Lösung zu. Man erhält sofort eine klare, farblose Lösung, die auf einem Uhrglas im Exsikkator über Blaugel unter Stickstoff aufbewahrt wird. Nach 2-3 Tagen erhält man blaßgelbes, kristallines $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ausbeute: 250 mg (0,609 mmol) $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 = 60,9 % d. Th.

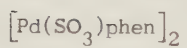


Für die trans- Isomeren gilt die gleiche Synthesemethode, es wird aber bei Raumtemperatur gearbeitet. Man erhält schönes blaßgelbes, kristallines Material. Die Ausbeuten wurden nicht bestimmt.



Nach Eskenazi (37) werden 600 mg (1.00 mmol) $\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 70 ml heißem Wasser (70- 80°C) gelöst und nach Erreichen eines pH- Wertes von 4-5 wieder abgekühlt. Man versetzt mit einer Lösung von 300 mg (1,53 mmol) 1,10- Phenanthrolin in 100 ml Ethanol, wobei ein gelber Niederschlag entsteht. Dieser wird abfiltriert und nach Waschen mit Ethanol und Aceton bei 105°C getrocknet.

Ausbeute: 369 mg (0,722 mmol) $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{phen}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ =
= 72,2 % d. Th.



Die Methode zur Synthese dieses Zweikernkomplexes wurde in Anlehnung an die Arbeitsvorschrift von Eskenazi (37) abgewandelt. Man erhitzt eine Suspension von $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{phen}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ über 4 h in Wasser und filtriert den bräunlich- gelben Niederschlag ab, wäscht mit Aceton und Diethylether und trocknet bei ca. 100°C. Die Ausbeuten wurden nicht bestimmt.



a) Die Komplexe des Na und Ba wurden ausgehend von Tetrasulfatopalladaten(II) synthetisiert.

Zu einer Suspension von 300 mg (0,500 mmol) $\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wasser werden 0,3 ml einer ca. 10 %- igen en- Lösung zugetropft. Es entsteht sofort eine klare, farblose Lösung, die

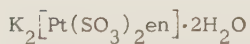
nach Kühlung mit Eis mit viel kaltem Aceton unter kräftigem Rühren versetzt wird. Der entstandene weiße, feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Im Exsikkator wird das Produkt über Blaugel getrocknet.

Ausbeute: 180 mg (0,405 mmol) $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{en}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} =$
= 81,0 % d. Th.

b) Aus den polymeren Disulfiten $\text{M}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2]$ konnten die Ethylendiamindisulfito- Komplexe des K, Na, Rb und Cs synthetisiert werden.

Eine Suspension von 312 mg (1,00 mmol) $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2]$ in Wasser wird mit der stöchiometrischen Menge (1:1) Ethylendiamin-Lösung versetzt. Die Reaktion findet sofort statt, man erhält eine klare, farblose Lösung. Mit viel Aceton (ca. 100 ml) wird unter Eiskühlung das Produkt $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{en}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gefällt, mit Aceton gewaschen und über Blaugel im Exsikkator getrocknet.

Zur Züchtung von Einkristallen wurde die Substanz in wenig Wasser erhitzt und zum Einengen der Lösung in den Exsikkator (Blaugel) gegeben. Nach 2 Tagen erhält man grobkristallines Material. Auf Bestimmung der Ausbeuten wurde hier verzichtet.

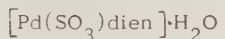


Zur Synthese der Platin- Verbindung geht man von dem Komplex $\text{K}_3[\text{Pt}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]$ aus.

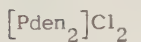
272 mg (0,51 mmol) $\text{K}_3[\text{Pt}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]$ werden in 5 ml H_2O gelöst und sofort mit 0,3 ml einer 10 %- igen en- Lösung ver-

setzt. Zu der mit Eis gekühlten Lösung gibt man unter Rühren viel Aceton/ Methanol zu, wobei ein weißes Produkt gefällt wird. Dieses wird mit Aceton und Methanol gewaschen und im Exsikkator über Blaugel getrocknet.

Ausbeute: 128 mg (0,241 mmol) $K_2[Pt(SO_3)_2en] \cdot 2H_2O$ =
= 48,4 % d. Th.

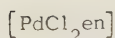


177 mg (1,00 mmol) $PdCl_2$ werden in verd. Essigsäure durch Einleiten von SO_2 gelöst. Man gibt 0,1 ml (1,0 mmol) 98 %- ige Diethylentriamin- Lösung zu. Die orange- gelbe Lösung entfärbt sich schlagartig. Mit Ethanol und Aceton fällt man eine weiße Verbindung, die über P_4O_{10} im Exsikkator getrocknet wird. Die Ausbeuten sind sehr gering; die Substanz zersetzt sich nach einigen Tagen bei Raumtemperatur.



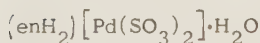
211 mg (1,00 mmol) $PdCl_2(NH_3)_2$ werden in wenig Wasser suspendiert und mit einem Überschuß einer ca. 10 %- igen Ethylen- diamin- Lösung versetzt. Man erhält unter leichtem Erwärmen eine farblose, klare Lösung, aus der nach Abkühlen mit Eis mit ca. 60 ml Aceton ein weißer Niederschlag gefällt wird. Man filtriert durch eine Glasfritte und trocknet im Exsikkator über Nacht (P_4O_{10}).

Ausbeute: 240 mg (0,806 mmol) $[Pden_2]Cl_2$ = 80,6 % d. Th.



Man gibt 177 mg (1,00 mmol) PdCl_2 in 10 ml H_2O , das 1 ml conc. HCl enthält, und tropft die stöchiometrische Menge (1:1) einer ca. 10 %- igen Ethylendiamin- Lösung zu. Der zunächst entstandene fleischfarbene Niederschlag löst sich nach 2- stündigem Rühren wieder auf. Aus der Lösung läßt sich mit Aceton ein gelblichfarbener Niederschlag fällen, der nach Abfiltrieren und Waschen mit Aceton über P_4O_{10} im Exsikkator getrocknet wird.

Ausbeute: 186 mg (0,784 mmol) $[\text{PdCl}_2\text{en}] = 78,4\%$ d. Th.



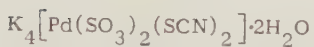
297 mg (1,00 mmol) $[\text{Pden}_2]\text{Cl}_2$ werden in ca. 10 ml H_2O suspendiert. Durch Einleiten von SO_2 erhält man eine intensiv gelb gefärbte Lösung (pH = 3), aus der man mit Aceton ein gelbes Produkt fällen kann. Dieses wird nach dem Absaugen mit Aceton gewaschen und im Exsikkator über P_4O_{10} getrocknet.

Ausbeute: 300 mg (0,866 mmol) $(\text{enH}_2)[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O} =$
 $= 86,6\%$ d. Th.

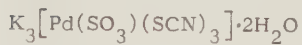


Man gibt zu einer wäßrigen Suspension von 312 mg (1,00 mmol) $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2]$ eine wäßrige Lösung von 134 mg (1,00 mmol) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Man rührt unter leichtem Erwärmen (40°C) und erhält eine klare, farblose Lösung, aus der mit einem Aceton/ Methanol- Gemisch ein weißlich- gelber Niederschlag gefällt wird. Man trocknet im Exsikkator über Blaugel. Die Ausbeuten

sind gering und wurden nicht bestimmt.



172 mg (ca. 0,499 mmol) $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2]$ werden in wenig Wasser suspendiert und mit einer Lösung von 97 mg (1,0 mmol) KSCN in H_2O tropfenweise versetzt. Man rührt noch zwei Stunden, filtriert ab und stellt die rötlich- braune Lösung zum Einengen in den Exsikkator über Blaugel. Nach 2- 3 Tagen erhält man dunkelrot- braune Kristalle. Die Ausbeuten wurden nicht bestimmt.



200 mg (0,581 mmol) $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2]$ werden in Wasser suspendiert. Man gibt tropfenweise eine Lösung von 169 (1,74 mmol) KSCN in Wasser zu. Nach zweistündigem Rühren unter Erwärmen auf ca. 50°C erhält man eine dunkelrote Lösung, aus der nach Einengen im Exsikkator nach 4- 5 Tagen rote Kristalle isoliert werden können. Die sehr geringen Ausbeuten wurden nicht bestimmt.

XIII. Analytische Methoden

XIII.1.a. Palladium

Palladium wurde mit dem Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer 400 bei 247,6 nm bestimmt[§] (136). Die dafür erforderlichen Substanzmengen sind 10- 15 mg.

XIII.1.b. Alkalimetalle

Die Alkalimetalle wurden mit dem Flammenphotometer "Eppendorf" bestimmt, Probenmengen von ca. 8- 14 mg waren ausreichend.

XIII.1.c. Schwefel

Mit AAS (135) wurde Schwefel indirekt als Sulfat bestimmt. Nach Oxidation der Sulfid- Proben mit H_2O_2 und Zerstören des überschüssigen Oxidationsmittels durch Einengen wurde mit genau abgemessener Menge $BaCl_2$ - Reagenzlösung versetzt. Nach einem Tag wurde in der überstehenden Lösung der Barium- Gehalt durch AAS bestimmt[§].

XIII.1.d. C, H und N

Die Bestimmung dieser Elemente erfolgte mit dem Universalverbrennungsautomaten "CHN- Mikro nach Monar" der Fa. Heraeus.^{§§}

§ Für die Messungen danke ich Herrn B. O' Brien.

§§ Für die C, H, N- Analysen danke ich Herrn L. Bzirsky.

XIII.2. Thermoanalytische Messungen

Die TGA- und DTA- Messungen wurden mit dem Thermoanalyser Netsch, Mod. 429 durchgeführt. Es wurde im offenen Quarztiegel unter Stickstoff mit Probenmengen von 20- 28 mg gearbeitet §.

XIII.3. Röntgenographische Untersuchungen

XIII.3.a. Pulveraufnahmen

Zur Charakterisierung einiger Verbindungen und zur Ermittlung von Gitterkonstanten wurden Pulverdiagramme unter Verwendung von Cu K_α - Strahlung (154,18 pm) aufgenommen. Es wurde dazu eine Guinier- De- Wolff- Kamera der Firma Huber benutzt. Als Standard verwendete man $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (p.a. Merck) §§.

XIII.3.b. Einkristallaufnahmen

Einkristallaufnahmen wurden mit Weissenberg- Kammern der Firmen Nonius und Stoe mit Cu- K_α - Strahlung (154,18 pm) angefertigt. Für Präzessionsaufnahmen wurde die Kamera der Fa. Stoe verwendet. Die Messungen für die Röntgenstrukturanalysen wurden mit dem automatischen Vierkreisdiffraktometer PW 1100 der Fa. Philips durchgeführt §§§.

§ Herrn F. Sauermann danke ich für die Messungen.

§§ Für die Messungen danke ich Herrn H. Ludwig.

§§§ Hierfür bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. H.P. Beck, Herrn Dr. G. Liehr und W. Milius.

XIII.4. Spektrometrische Untersuchungen

XIII.4.a. IR- und FIR- Spektren

Die Spektren wurden mit einem Doppelstrahl- Gitterspektrometer Perkin- Elmer 621 und mit dem IR- Spektrometer Perkin- Elmer 580 B in den Matrixmaterialien CsJ und als Dispersion in Nujol zwischen CsJ- Scheiben aufgenommen. FIR- Spektren wurden mit dem Fourier- Transform- Spektrometer Polytec FIR 30 in Polyethylen aufgenommen[§].

XIII.4.b. Raman- Spektren

Die Raman- Spektren wurden am Raman- Spektrometer Cary 82 durchgeführt, wobei die Anregung mit Ar^+ - Ionen- Laser (514,5 nm) und Kr^+ - Ionen- Laser (647,1 nm) der Fa. Spectra Physics erfolgte.

XIII.4.c. UV/VIS- Spektren

UV/VIS- Spektren wurden mit dem UVIS- Spektrometer Perkin- Elmer 320 aufgenommen. Für die diffusen Reflexiosspektren verwendete man eine Integrationskugel (Hitachi).

§ Für die zahlreichen Messungen danke ich herzlich
Herrn B. O' Brien.

XIII.5. Analysenergebnisse

Verbindung	Pd(%)	C(%)	H(%)	N(%)	Alkali(%)	SO ₃ ²⁻ (%)	Cl/Br (%)
Na ₂ [Pd(SO ₃) ₂ en]·4H ₂ O	theor. 23,94	5,40	3,60	6,30	10,35	36,00	
	gef. 22,3	5,56	3,30	6,24	11,0	37,6	
K ₂ [Pd(SO ₃) ₂ en]·2H ₂ O	theor. 24,14	5,44	2,72	6,35	19,32	36,31	
	gef. 24,4	5,40	2,18	6,30	19,5	37,8	
Cs ₂ [Pd(SO ₃) ₂ en]·2H ₂ O	theor. 16,93	3,82	1,91	4,45		25,46	
	gef. 15,8	4,31	2,05	4,79		26,0	
Rb ₂ [Pd(SO ₃) ₂ en]·2H ₂ O	theor. 19,94	4,49	2,24	5,24		30,00	
	gef. 18,5	4,86	2,19	5,24		31,3	
Ba[Pd(SO ₃) ₂ en]·2H ₂ O	theor. 21,29	4,80	2,40	5,60	27,47	32,01	
	gef. 20,3	4,34	1,83	5,09	26,5	30,1	
K ₃ [Pd{(SO ₃) ₂ H}Cl ₂]	theor. 23,34		0,21		25,74	35,16	15,58
	gef. 24,8		0,19		23,4	34,2	14,11
K ₃ [Pd{(SO ₃) ₂ H}Br ₂]	theor. 19,54		0,18		21,34	29,40	
	gef. 18,6		0,25		20,1	30,6	

Verbindung	Pd(%)	C(%)	H(%)	N(%)	Alkali(%)	SO ₃ ²⁻ (%)
Rb ₃ [Pd{(SO ₃) ₂ H}Cl ₂]	theor. 17,88 gef. 18,8					26,89 28,2
K ₆ [Pd(SO ₃) ₄]·2H ₂ O	theor. 15,26 gef. 14,4					16,82 17,8
Ba ₃ [Pd(SO ₃) ₄]·4H ₂ O	theor. 11,68 gef. 11,4					35,14 32,5
[Pd(SO ₃)phen] ₂	theor. 29,03 gef. 27,8	39,30 36,89	2,18 1,89	7,64 6,98		21,80
Na ₂ [Pd(SO ₃) ₂ phen]H ₂ O	theor. 20,84 gef. 18,5	28,21 25,63	1,95 2,04	5,48 4,94	9,01 10,0	31,34 33,0
cis-Na ₂ [Pd(SO ₃) ₂ (ma) ₂] ·2H ₂ O	theor. 25,92 gef. 21,7	5,84 5,84	3,41 3,21	6,82 6,30	11,2 10,9	38,90 40,0
tr.-Na ₂ [Pd(SO ₃) ₂ (ea) ₂] ·2H ₂ O	theor. 24,21 gef. 25,0	10,94 11,88	4,10 3,6	6,38 5,82	10,49 9,8	36,49 37,5
Na ₄ [Pd(ox)(SO ₃) ₂]·4H ₂ O	theor. 20,52 gef. 17,8	4,63 4,81	1,54 1,78		17,74 16,8	30,86 31,7

§ ma = Methylamin ; ea = Ethylamin ;

Verbindung	Pd(%)	C(%)	H(%)	N(%)	Alkali(%)	SO ₃ ²⁻ (%)
(enH ₂) [Pd(SO ₃) ₂]·H ₂ O	theor. 30,70 gef. 33,0	6,92 7,19	3,46 3,22	8,08 8,13		23,09
K ₂ [Pt(SO ₃) ₂ en]·2H ₂ O	theor. gef.	4,53 4,93	2,26 2,38	5,29 4,45	14,78 14,2	30,24 32,0
K ₄ [Pd(SO ₃) ₂ (SCN) ₂] ·2H ₂ O	theor. 18,5 gef. 21,3	4,17 4,16	0,69 0,70	4,87 4,76	27,20 26,8	27,83 28,9
K ₃ [Pd(SO ₃)(SCN) ₃] ·2H ₂ O	theor. 21,9 gef. 24,2	7,11 7,70	0,82 0,39	8,68 8,63	22,83 22,0	15,57
[Pd(SO ₃)dien]·H ₂ O	theor. 34,60 gef.	15,61 15,51	4,87 5,73	13,66 12,98		

XIV. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit berichtet über präparative, spektrometrische und röntgenographische, sowie thermoanalytische Untersuchungen an Sulfito-Komplexen des Pd(II). Besondere Aufmerksamkeit gilt den spektroskopischen und strukturchemischen Auswirkungen des trans-Einflusses der Sulfit-Gruppe im quadratisch-planaren d^8 -System. Dieser trans-Einfluß äußert sich in den Strukturen zweier hier beschriebener Palladium-Sulfito-Komplexe, nämlich $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$ und $Na_2[Pd(SO_3)_2] \cdot 4H_2O$.

Trikalium-cis-dichloro(hydrogenbissulfito)palladat(II)
 $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$ (Messung und Berechnung durch Dr. G. Liehr) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmc2_1 - C_{2v}^{12}$, mit $Z = 4$ (29), isotyp zur analogen Pt(II)-Verbindung $K_3[Pt\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$ (26). Der Abstand $R(Pd - S) = 225,4(1)$ pm gehört zu den kürzesten Pd - S - Abständen in bekannten Sulfito-Komplexen. Der Abstand $R(Pd - Cl)$ ist mit 238,4(1) pm sehr lang und zeigt klar den starken trans-Einfluß des Sulfit-Liganden. Die cis-ständigen Sulfit-Gruppen werden durch eine intramolekulare, extrem kurze H-Brücke mit einem Abstand $R(O \cdots O)$ von 239,6(4) pm verknüpft. Als Folge ergeben sich in den Sulfit-Gruppen unterschiedliche Bindungslängen $R(S - O)$ mit 146,4(4) pm (endständig) und 152,4(3) pm (verbrückend). Die Lokalisation des Protons auf einer Spiegelebene ($O - H - O$ - Winkel 177,2(12)) impliziert ein symmetrisches Potential mit Einfachminimum für die fast lineare H-Brücke; man kann jedoch eine statistische Verteilung in einem symmetrischen Potential

mit Doppelminimum nicht ausschließen.

In dieser Verbindung, sowie im analogen Rubidium- Komplex $\text{Rb}_3[\text{Pd}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Cl}_2]$ und in der Bromo- Verbindung $\text{K}_3[\text{Pd}\{(\text{SO}_3)_2\text{H}\}\text{Br}_2]$ macht sich die H-Brücke auch spektroskopisch bemerkbar: während normale O-H- Valenzschwingungen im Bereich von 3500 cm^{-1} liegen, findet man diese Schwingung in den Hydrogen(bissulfito)palladaten(II) bei $750 - 720\text{ cm}^{-1}$ in den IR- Spektren. Die Valenzschwingungen $\nu(\text{Pd}-\text{S})$ liegen um 250 cm^{-1} , $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$, bzw. $\nu(\text{Pd}-\text{Br})$ bei ungewöhnlich niedrigen Werten um 290 cm^{-1} , resp. 175 cm^{-1} , als Folge des starken trans-Einflusses. Die Zuordnungen konnten mit Hilfe von Tieftemperatur- Raman - Messungen erleichtert werden.

Eine weitere Röntgenstrukturanalyse (Messungen Prof.Dr. H.P. Beck und W. Milius, Berechnungen G. Schottner) für Dinatrium- ethylendiamindisulfitopalladat(II) $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde in der Raumgruppe Pnma mit $Z = 4$ durchgeführt. Im gewählten Strukturmodell wurden die Wyckoff-Lagen 4c der Symmetrie m statistisch mit Anionen $[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}]^{2-}$ entgegengesetzter Chiralität besetzt, d. h. daß die C-Atome der en-Liganden auf zweifach gesplittete Lagen gesetzt werden müssen. Die kurzen Abstände $\text{R}(\text{Pd}-\text{S})$ mit $226,9(1)\text{ pm}$ und die langen Abstände $\text{R}(\text{Pd}-\text{N})$ mit $208,4(2)\text{ pm}$ lassen auch in dieser Verbindung auf den starken trans-Einfluß der SO_3^- Gruppe schließen. Die mittlere Bindungslänge $\text{R}(\text{S}-\text{O})$ beträgt $146,4(2)\text{ pm}$, die Winkel $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ sind nahezu tetraedisch. Sämtliche O- Atome der Sulfit- Gruppen fungieren als H- Brückenakzeptoren in inter- und intramolekularen H- Brückenbindungen zu Wassermolekülen und zu den NH_2 - Gruppen des Chelat- Liganden en.

Zwei unabhängige Na^+ - Ionen sind oktaedrisch von O- Atomen der Wassermoleküle und dem O- Atom O(2) der Sulfit- Gruppe umgeben. Interessant ist die Verknüpfung dieser Sauerstoff- Oktaeder über gemeinsame Dreiecksflächen zu leicht geknickten Ketten, die längs der a- Achse verlaufen.

Weitere hier synthetisierte und spektrometrisch untersuchte Ethylendiamindsulfito- Komplexe sind $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{en}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Valenzschwingungen $\nu(\text{Pd}-\text{S})$ liegen im Bereich $225 - 260 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Pd}-\text{N})$ um 500 cm^{-1} ; zu Vergleichszwecken wurde auch der Pt(II) - Komplex $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{en}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ untersucht.

Mit $\text{K}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}_3[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gelang es, zwei weitere Vertreter der Tetrasulfitopalladate(II) (9) zu synthetisieren und IR- und Raman- spektrometrisch zu untersuchen.

Weitere hier synthetisierte und schwingungsspektrometrisch untersuchte Verbindungen sind cis- und trans- $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, trans- $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{SCN})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_3[\text{Pd}(\text{SO}_3)(\text{SCN})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Als Einstieg in die Schwingungsspektrometrie der Pd(II) - Sulfito- Komplexe mit zweizähligen Liganden wurden $[\text{Pden}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{PdCl}_2\text{en}]$ und die Phenanthrolin- Komplexe $[\text{Pd}(\text{SO}_3)\text{phen}]_2$ und $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2\text{phen}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ synthetisiert und schwingungsspektrometrisch studiert.

Als weiterer Sulfito- Komplex mit einem Chelat- Liganden wurde $\text{Na}_4[\text{Pd}(\text{ox})(\text{SO}_3)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ untersucht.

$[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2]\text{dien} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (dien = Diethylentriamin) ist der einzige isolierte und hier spektrometrisch charakterisierte Pd(II) - Sulfito-Komplex mit einem dreizähligen Liganden.

Sämtliche bisher aufgezählten Komplexverbindungen besitzen über S - koordinierte SO_3 - Liganden. Aus der Reihe der polymeren Disulfito - Komplexe (9) , in denen der SO_3 - Ligand verbrückend über S und O an Pd(II) koordiniert ist, wurde in dieser Arbeit $(\text{enH}_2)[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ dargestellt und schwingungsspektrometrisch untersucht.

Anhang

Guinier- Daten von cis- $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Cl_2]$

hkl	$0_{exp.}$	$0_{ber.}$	$D_{exp.}$	$D_{ber.}$	$I_{exp.}$	$I_{ber.}$
200	5,80	5,75	7,619	7,541	st	30
111	8,20	8,25	5,398	5,419	vst	100
020	8,55	8,50	5,179	5,195	m	28
221	12,20	12,25	3,643	3,650	m	24
112	13,70	13,75	3,251	3,240	m	24
202	14,00	14,00	3,182	3,175	m	21
131	14,65	14,70	3,044	3,040	w	13
421	15,908	16,00	2,810	2,797	st	38
222	16,50	16,50	2,711	2,709	m	19
331	16,90	17,00	2,648	2,641	st	37
402	17,40	17,50	2,574	2,565	m	23
240	18,20	18,30	2,465	2,456	w	10
422	19,60	19,60	2,295	2,300	w	9
531	20,80	20,90	2,168	2,163	m	21
602	22,20	22,20	2,037	2,042	w	14
133	23,70	23,70	1,915	1,919	m	17
351	24,60	24,60	1,849	1,852	w	11
513	25,10	25,00	1,815	1,817	m	18
820	25,80	25,75	1,769	1,770	m	19
551	27,60	27,50	1,662	1,662	m	21

Guinier- Daten von cis- $K_3[Pd\{(SO_3)_2H\}Br_2]$

hkl	$0_{exp.}$	$0_{ber.}$	$D_{exp.}$	$D_{ber.}$	$I_{exp.}$	$I_{ber.}$
200	5,70	5,72	7,64	7,72	m	28
111	8,10	8,11	5,46	5,46	vst	100
020	8,45	8,46	5,24	5,23	m	18
221	12,10	12,09	3,67	3,68	m	18
112	13,60	13,56	3,27	3,28	m	30
202	13,80	13,75	3,22	3,24	m	17
131	14,50	14,39	3,08	3,10	w	9
421	15,85	15,76	2,81	2,83	st	54
222	16,40	16,30	2,72	2,74	w	14
331	16,85	16,75	2,65	2,67	m	34
402	17,35	17,25	2,58	2,59	m	26
240	18,15	18,04	2,47	2,48	vw	6
422	19,10	18,99	2,35	2,36	vw	7
531	20,75	20,60	2,17	2,18	m	24
602	22,02	21,88	2,05	2,06	w	10
133	23,50	23,35	1,93	1,94	m	19
351	24,40	24,23	1,86	1,87	w	10
513	24,80	24,93	1,83	1,84	m	19
820	25,60	25,42	1,78	1,79	vw	3
551	27,50	27,30	1,66	1,68	w	11

XV. Literaturverzeichnis

- 1) F.R. Hartley, The Chemistry of Platinum and Palladium,
Applied Science Publishers, London (1973).
- 2) I.I. Chernyaev, Ann. Inst. Platine USSR 1(1926)243;
ibid. 5(1927)109.
- 3) D.K. Breitingen, Habilitationsschrift, Universität Erlangen-
Nürnberg (1969).
- 4) D.K. Breitingen, K. Brodersen, Angew. Chem. 82(1970)
379.
- 5) W. Beitel Schmidt, Dissertation, Universität Erlangen-
Nürnberg (1972).
- 6) K. Köhler, Dissertation, Universität Erlangen- Nürnberg
(1973).
- 7) K.J. Geske, Dissertation, Universität Erlangen- Nürnberg
(1974).
- 8) G. Bauer, Dissertation, Universität Erlangen- Nürnberg
(1979).
- 9) W. Haegler, Dissertation, Universität Erlangen- Nürnberg
(1979).
- 10) W. Morell, Dissertation, Universität Erlangen- Nürnberg
(1976).
- 11) U. Kristen, Dissertation, Universität Erlangen- Nürnberg
(1976).
- 12) G. Petrikowski, Dissertation, Universität Erlangen- Nürn-
berg (1984).
- 13) D.I. Ryabchikov, N.B. Lyubimova, A.P. Isakova, Doklady
Akad. Nauk SSSR 41 (1943)169.
- 14) M.M. Gurin, Doklady Akad. Nauk. SSSR 50 (1945) 201,209.
- 15) D.I. Ryabchikov, N.B. Lyubimova, Doklady Akad. Nauk.
SSSR 76 (1952) 693

- 16) V.V. Lebedinskii, Z.M. Novozhenyuk, Doklady Akad. Nauk.
SSSR 26 (1951) 83.
- 17) G. Newmann, D.B. Powell, Spectrochim. Acta 19 (1963) 213.
- 18) P. Kierkegaard, L.O. Larsson, B. Nyberg, Acta Chem. Scand.
26 (1972) 218.
- 19) B. Nyberg, R. Larsson, Acta Chem. Scand. 27 (1973) 63.
- 20) W.P. Griffith, H.P. Hall, Inorg. Chim. Acta 48 (1981) 65.
- 21) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univer-
sity Press, 3rd Ed. (1960).
- 22) J.P. Bell, D. Hall, T.N. Waters, Acta Cryst. 21 (1966) 440.
- 23) M.J. Sienko, R.A. Plane, Physikalische anorganische Chemie,
Hirzel, Stuttgart (1965).
- 24) R.K.B. Mais, P.G. Owston, A.M. Wood, Acta Cryst. B 28
(1972) 393.
- 25) R.L. Girling, E.L. Amma, Acta Cryst. B 32 (1976) 2903.
- 26) W.G. Kehr, D.K. Breitinge, G. Bauer, Acta Cryst. B 36
(1980) 2545.
- 27) D.K. Breitinge, G. Petrikowski, G. Bauer, Acta Cryst. B 38
(1982) 2997.
- 28) G. Petrikowski, D.K. Breitinge, Acta Cryst. C, in Druck.
- 29) G. Liehr, D.K. Breitinge, M. Raidel, Acta Cryst. C
- 30) A.A. Grinberg. V.M. Shulman, Compt. Rend. Acad. Sci.
URSS (1933) 215; Chem. Abstr. 28 (1934) 1624.
- 31) R. Layton, D.W. Sink, J.R. Durig, J. Inorg. Nucl. Chem. 28
(1966) 1965.
- 32) J.S. Coe, I.R. Lyons, Inorg. Chem. 9 (1970) 1775.
- 33) M.V. Caparelli, L.N. Becka, J. Chem. Soc. A (1969) 260.
- 34) D. Messer, D.K. Breitinge, W. Haegler, Acta Cryst. B 35
(1979) 815.
- 35) D. Messer, D.K. Breitinge, W. Haegler, Acta Cryst. B 37
(1981) 19.

- 36) E.A. Earwicker, J. Chem. Soc. (1960) 2620.
- 37) R. Eskenazi, J. Raskovan, R. Levitus, J. Inorg. Nucl. Chem.
27 (1965) 371.
- 38) Z. Gabelica, Ann. Soc. Scient. Bruxelles 90 (1976) 143.
- 39) J.A. Costamagna, R. Levitus, J. Inorg. Nucl. Chem. 28
(1966) 1116.
- 40) R. Eskenazi, R. Levitus, J. Inorg. Nucl. Chem. 31 (1969) 2195.
- 41) A.H. Clark, B. Beagley, Trans. Faraday Soc. 67 (1971) 2216.
- 42) W. Fader, H. Dreizler, H.D. Rudolph, W. Typke, Z. Naturf.
24a (1969) 266.
- 43) R. Thomas, C.B. Shoemaker, K. Eriks, Acta Cryst. 21 (1966)
12.
- 44) H.J.S. King, J. Chem. Soc. (1938) 1338 und (1948) 1912.
- 45) R. Eskenazi, J. Raskovan, R. Levitus, J. Inorg. Nucl. Chem.
28 (1966) 521.
- 46) F.A. Cotton, R. Francis, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 2986.
- 47) F.A. Cotton, R. Francis, W.D. Horrocks Jr., J. Phys. Chem.
64 (1960) 1534.
- 48) R. Melanson, F.D. Rochon, Acta Cryst. B 34 (1978) 1125.
- 49) G. Vitzthum, E. Lindner, Angew. Chem. 9 (1971) 315.
- 50) L.P. Lorentz, E. Lindner, W. Reuther, Z. Anorg. Allg. Chem.
414 (1975) 30.
- 51) B. Chiswell, L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. (A) (1966) 1246.
- 52) S. Ahrland, J. Chatt, N.R. Davies, Quart. Rev. 12 (1958) 265.
- 53) J.L. Burmeister, F. Basolo, Inorg. Chem. 3 (1964) 1587.
- 54) P.C.H. Mitchell, R.J.P. Williams, J. Chem. Soc. (1960) 1912.
- 55) A. Turco, C. Pecile, Nature 191 (1961) 66.
- 56) J. Lewis, R.S. Nyholm, P.W. Smith, J. Chem. Soc. (1961)
4590.
- 57) A. Sabatini, I. Bertini, Inorg. Chem. 4 (1965) 959.
- 58) R.A. Bailey, S.L. Kocak, T.W. Michelsen, W.N. Mills, Coord.
Chem. Rev. 6 (1971) 407.

- 59) K.H.Schmidt A. Müller, M. Chakravorti, *Spectrochim. Acta*
32 A (1976) 907.
- 60) R. Ros, G. Carturan, M. Graziani, *Trans. Met. Chem.* 1
(1975/76) 13.
- 61) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds*, Wiley, 3rd Ed. New York
(1978); a) S. 148 b) S. 198 c) S. 122.
- 62) R.J. Gillespie, E.A. Robinson, *Can. J. Chem.* 41 (1963) 2074.
- 63) A. Strömberg, O. Gropen, U. Wahlgren, O. Lindquist,
Inorg. Chem. 22 (1983) 1129.
- 64) J.D. Brown, B.P. Straughan, *J. Chem. Soc. Dalton* (1972) 1750.
- 65) F.R. Hartley, *Chem. Soc. Rev.* 2 (1973) 163.
- 66) M.C. Tobe, *Reaktionsmechanismen der Anorg. Chemie*, Verlag
Chemie- Physik, Weinheim (1976).
- 67) T.G. Appleton, H.C. Clark, L.E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*
10 (1973) 335.
- 68) F. Basolo, R.G. Pearson, The trans- Effect in Metal- Complexes,
Progr. Inorg. Chem. 4 (1962) 381.
- 69) A. Pidcock, R.E. Richards, C.M. Venanzi, *J. Chem. Soc. (A)*
(1966) 1707.
- 70) S.S. Zumdahl, R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6669.
- 71) R. Melanson, F.D. Rochon, *Acta Cryst. B* 34 (1978) 941, 1125.
- 72) L.M. Al- Najjar, M. Green, S.J.S. Kerrison, *J. Chem.*
Research (1979) 209.
- 73) C.H. Langford, H.B. Gray, *Ligand Substitution Processes*,
Benjamin Inc., New York, Amsterdam (1965)
- 74) K. Nakamoto, P.J. Mc Carthy, J. Fujita, R.A. Condrate,
J.T. Behnke, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 36.
- 75) D.M. Adams, J. Chatt, I. Gerratt, A.D. Westland, *J. Chem.*
Soc. (1964) 734.
- 76) J.B. Goddard, F. Basolo, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 936.

- 77) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorg. Chemie, Springer, Berlin- Heidelberg - New York (1966).
- 78) D. Hadzi, S. Bratos, The Hydrogen Bond / II, ed. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, North Holland, Amsterdam, 1976, 565.
- 79) A. Novak, Structure and Bonding 18, Springer, Berlin- Heidelberg- New York (1974) 177.
- 80) J. Howard, J. Tomkinson, J. Eckert, J.A. Goldstone, A.D. Taylor, J. Chem. Phys. 78 (1983) 3150.
- 81) C. Birnbaum, Lieb. Ann. 139 (1866) 169.
- 82) M.A. Spinnler, L.N. Becka, J. Chem. Soc. A (1967) 1194.
- 83) G.G. Messmer, E.L. Amma, J.A. Ibers, Inorg. Chem. 6 (1967) 725.
- 84) G.H.W. Milburn, M.R. Truter, J. Chem. Soc. A (1966) 1609.
- 85) R. Eisenberg, J.A. Ibers, Inorg. Chem. 4 (1965) 773.
- 86) M. A. Benett, H.-K. Chee, G.B. Robertson, Inorg. Chem. 18 (1972) 801, 1001.
- 87) R. Bardi, A. Del Pra, A.M. Piazzetti, L. Toniolo, Inorg. Chim. Chim. Acta 35 (1979) L 345.
- 88) B. Iovanovic, L. Monojlovic- Muir, K.W. Muir, J. Organomet. Chem. 33 (1971) C 75.
- 89) W. Theilacker, Z. anorg. allg. Chem. 234 (1937) 161.
- 90) P.E. Shakke, S.E. Rasmussen, Acta Chem. Scand. 24 (1970) 2634.
- 91) G. Ferguson. R. Mc Grindle, M. Parvez, Acta Cryst. 39 (1983) 993.
- 92) J. Keijsper, H.v.d. Poel, L.H. Polm, G. van Koten, K. Vrieze, P.F.A.B. Seignette, R. Varenhorst, C. Stam, Polyhedron 2 (1983) 1111.
- 93) Y. Kitano, Y. Kinoshita, R. Nakamura, T. Ashida, Acta Cryst. C 39 (1983) 1015.

- 94) J.P. Steel, *Acta Cryst. C* 39 (1983) 1623.
- 95) K.Abu- Dari, K.N. Raymond, D.P. Freyberg, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3688.
- 96) J.A. Bertrand, I.D. Black, R. Garry Eller, F.T. Helm, Rizwan. Mahmood, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2965.
- 97) M. Biagini Cingi, A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *Acta Cryst. B* 33(1977) 3772.
- 98) H. Bartl, H. Küppers, *Ergebnisbericht der ext. Arbeitsgruppen Nukleare Festkörperforschung am FR 2 KfK* 2719 Nov. 1978,7
- 99) W. Gonschorek, H. Küppers, *Acta Cryst. B* 31 (1975) 1068.
- 100) L. Golic, J.C. Speakman, *J. Chem. Soc. A* (1965) 2530.
- 101) A. Kwick, T.F. Koetzle, R. Thomas, F. Takusawa, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 3866.
- 102) M. Sakhawat Hussain, E.O. Schlemper, *Acta Cryst. B* 37 (1981) 347.
- 103) M. Calleri, J.C. Speakman. *Acta Cryst.* 17 (1964) 1097.
- 104) D. Ellison, H.A. Levy, *Acta Cryst.* 19 (1965) 260.
- 105) G.W. Watt, B.B. Hutchinson, D.S. Klett, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2007.
- 106) J.R. Durig, R. Layton, D.W. Sink, B.R. Mitchell, *Spectrochim. Acta* 21 (1965) 1367.
- 107) A.B. Gray, R.C. Lord, *J. Chem. Phys.* 261 (1957) 690.
- 108) R.A. Plowman, L.F. Power, *Aust. J. Chem.* 24 (1971) 303.
- 109) L.F. Power, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 6 (1970) 791.
- 110) F.C. March, D.A. Couch, K. Emerson, J.E. Fergusson, W.T. Robinson, *J. Chem. Soc. A* (1971) 440.
- 111) P. Haake, P.A. Cronin, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 879.
- 112) F. Basolo, R.G. Pearson, *Mechanism of Inorganic Reactions*, 2nd Ed., Wiley, New York (1967) 216.

- 113) F.A. Palocsay, J.V. Rund, *Inorg. Chem.* 81 (1969) 524.
- 114) S. Baggio, L.M. Amzel, L.N. Becka, *Acta Cryst. B* 26 (1970) 1698.
- 115) D.B. Powell, N. Sheppard, *Spectrochim. Acta* 17 (1961) 68.
- 116) R.W. Berg, K. Rasmussen, *Spectrochim. Acta* 28 A (1972) 2319.
- 117) R.W. Berg, *Spectrochim. Acta* 29 A (1973) 1409.
- 118) Y. Omura, I. Nakagawa, T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta* 27 A (1971) 2227.
- 119) L.O. Larsson, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 2253.
- 120) A. Dunand, R. Gerdil, *Acta Cryst. B* 31 (1975) 370.
- 121) J. Fujita, A.E. Martell, K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 324.
- 122) L. Oleari, L. Di Sipio, G. De Michelis, *Ricerca sci., Rend. Sez. A* 8 (1965) 413; *Chem. Abstr.* 64 (1966) 4567 d.
- 123) L.E. Sutton, *Chemische Bindung und Molekülstruktur*, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1961) 61.
- 124) F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, 3. Aufl., Weinheim (1980).
- 125) B. Meyer, L. Peter, K. Spitzer, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 27.
- 126) G.M. Harris, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4251.
- 127) J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* 9 (1980) 91.
- 128) D. Hadzi, *Pure Appl. Chem.* 11 (1965) 435.
- 129) G.A. Jeffrey, S. Tahagi, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 264.
- 130) J.C. Speakman, *Structure and Bonding* 12, Springer, Berlin-Heidelberg- New York (1972) 141.
- 131) I.D. Brown, *Acta Cryst. A* 32 (1976) 24.
- 132) S.N. Vinogradov, R.H. Linell, *Hydrogen Bonding*, Van Nostrand-Reinhold, New York 1971.

- 133) W.C. Hamilton, J.A. Ibers, Hydrogen Bonding in Solids,
Benjamin, New York, 1968.
- 134) R.W. Berg, Spectrochim Acta 32 A (1976) 1747.
- 135) R. Dunk, R.A. Mostyn, H.C. Haare, AAS- Newsletter 8 (1969)
79.
- 136) B. Welz, Atomabsorptionsspektroskopie, 2. Aufl., 182, Verlag
Chemie, Weinheim (1975).
- 137) D.W. Meek, P.E. Nicpon, V.I. Meek, J. Am. Chem. Soc. 92
(1970) 5351.
- 138) R. Melanson, F.D. Rochon, J. Hubert, Acta Cryst. B 35
(1979) 736.
- 139) J.R. Wiesner, E.C. Lingafelter, Inorg. Chem. 5 (1966) 1770.
- 140) M. Calleri, G. Ferraris, D. Viterbo, Inorg. Chim. Acta 1
(1967) 297.
- 141) C.P. Brock, J.L. Huckaby, Th. G. Attig, Acta Cryst. B 40
(1984) 595.
- 142) J.J. Mac Dougall, A.W. Verstuyft, L.W. Cary, J.H. Nelson,
Inorg. Chem. 19 (1980) 1036.
- 143) A. Mawby, G.E. Pringle, Chem. Comm. (1970) 385.
- 144) G.R. Clark, G.J. Palenik, D.W. Meek, J. Am. Chem. Soc.
92 (1970) 1077.
- 145) F. Basolo, J.L. Burmeister, A.J. Poe, J. Am. Chem. Soc.
85 (1963) 1700.
- 146) R.J. Mureinik, W. Robb, Spectrochim. Acta 24 A (1968) 837.
- 147) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorg. Chemie, 1. Aufl.,
Band II, F. Enke - Verlag, Stuttgart
(1960) 1377.

Lebenslauf

Maria Raidel	geb. Schwartz, verheiratet
	1 Kind, Christian (20.1.1975)
30.5.1953	in Bistritz geboren
Eltern	Johann Schwartz, Kraftfahrer Maria Schwartz, geb. Fleischer
1960 - 1972	Besuch der Grundschule und des Gymnasiums in Bistritz
1972, Juni	Abitur
1972 - 1974	Studium an der Universität Galati Ingenieurwissenschaften für die Lebensmittelindustrie
1976, März	Einreise in die BRD
1976, Okt.	Beginn des Studiums an der Friedrich - Alexander - Universität Erlangen - Nürnberg
1978, Juli	Diplom - Chemiker - Vorprüfung
1981, Febr.	mündlicher Teil der Diplom - Chemiker - Hauptprüfung
1981, Dez.	Diplom
Tätigkeiten:	
Ab 1.5.1981 studentische Hilfskraft, vom 1.1.1982 - 31.10.1982 wissenschaftliche Hilfskraft; ab 1.11.1982 - 31.12.1984 Verwalter der Dienstgeschäfte eines akademischen Rates auf Zeit am Institut für Anorganische Chemie I an der Universität Erlangen - Nürnberg.	

